Zur Kenntnis der ditertiären Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 29. Januar 1916

von

Eduard Schamberg

aus Würzburg.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1

1917.

Zur Kenntnis der ditertiären Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 29. Januar 1916

von

Eduard Schamberg

aus Würzburg.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1

1917.

Zur Kenntnis der diuretischen Hydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Eduard Schamberg

aus Würzburg

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1

1913.

Dem Andenken meines Vaters!

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Sie entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen, stets hilfsbereiten Leitung von Professor Dr. Heinrich Wieland, in dessen Arbeiten über substituierte Hydrazine sie sich einreiht. Ihm spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und ergebensten Dank aus.

Ferner danke ich Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Überblick 9

II. Theoretischer Teil 11

A. Über aromatische Hydrazine.

I. Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Substitution am Benzolkern 11

II. Amidierte Tetraarylhydrazine: p-Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin 12

1. Nachweis der Dissoziation 13

2. Verhalten gegen Stickoxyd 14

3. Verhalten gegen Hexaphenyläthan 15

4. Hydrolyse mit Wasser 15

III. Versuche zur Darstellung tetraamidierter ditertiärer Hydrazine 17

IV. Versuche zur Darstellung eines 12-fach methoxylierten Hydrazins 19

V. Spaltungsversuch von Tetraphenylharnstoff 21

B. Über gemischt-aromatische Hydrazine.

I. Dimethyldiphenylhydrazin 21

II. Spaltung mit Salzsäure 23

III. Versuch zur Darstellung des Dimethylditolylhydrazins . . 24

C. Über aliphatische Hydrazine.

I. Theoretische Betrachtungen 24

II. Tetrabenzylhydrazin 26

III. Weitere Methoden zur Darstellung aliphatischer Hydrazine . 28

1. Methylierung des Hydrazomethans 29

2. Chloramine und Metalle 30

3. Oxydation eines sekundären Amins 31

4. Oxydation von Piperidin 31

5. Äthylierung des as-Diäthyläthylidenhydrazins . . . 32

III. Experimenteller Teil.

A. Aromatische Hydrazine.

I. Synthese des Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazins.

1. Darstellungsversuch des Dimethylamidodiphenylamins . 33

2. Darstellung des Diäthylamidodiphenylamins . . . 34

3. Diäthylamidodiphenylamin und Silberoxyd 34

II. Umsetzung des T.-Hydrazins.

1. Hydrolyse des T.-Hydrazins 35

2. Hydrazin und Stickoxyd 36

3. Hydrazin und Hexaphenyläthan 36

Seite

III. Versuche zur Herstellung vierfach amidierter Hydrazine.
1. Darstellung des Diäthylphenylengrüns 37
2. Darstellung der Leukobase 37
3. Leukodiäthylphenylengrün und Silberoxyd 38
IV. Versuche zur Darstellung des Tetraphlorylhydrazins.
1. Darstellung des Hexamethoxydiphenylamins (Diphlorylamins) 38
2. Diphlorylamin und Silberoxyd 39
3. Reduktion des chinoiden Farbstoffs 39
4. Darstellung und Reduktion des Diphlorylnitrosamins . . 39
V. Darstellung und Zersetzungsversuche von Tetraphenylharnstoff 40

B. Gemischt-aromatische Hydrazine.
1. Darstellung des Diphenylhydrazins 41
2. Methylierung des Diphenylhydrazins 41
3. Spaltung des Diphenyldimethylhydrazins mit Salzsäure . 42
4. Methylierungsversuche des Ditolylhydrazins 44

C. Aliphatische Hydrazine.
I. Benzylierung des Tribenzylhydrazins 46
1. Darstellung des Tetrabenzylhydrazins 46
2. Spaltungsversuche 46
a) durch Reduktion 46
b) durch Destillation 47
c) mit konzentrierter Salzsäure im Einschlufsrohr . . 47
II. Methylierung von Hydrazomethan 48
III. Versuche zur Darstellung eines Tetraalkylhydrazins durch Oxydation des sekundären Amins 48
1. Oxydation des Diäthylamins 48
2. Oxydation von Piperidin 49
IV. Dialkylchloramine und Metalle 50
V. Alkylierung des as-Diäthyläthylidenhydrazons 50

I. Überblick.

Die vorliegende Arbeit reiht sich als Glied in die umfassenden Arbeiten ein, die Wieland mit seinen Schülern auf dem Gebiete der Hydrazine, insbesondere zur Erkundung der vierfach substituierten Hydrazine unternommen hat. Gerade die letzteren sind von besonderem Interesse, seit es Wieland und Lecher gelungen ist, den nach A. v. Baeyers Untersuchungen ausgesprochen basischen (positiven) Anisyl-(p-Methoxyphenyl-)rest in das Hydrazinsystem einzuführen und dadurch Hydrazine von nachweisbarem Dissoziationsvermögen darzustellen. Die in Lösung spontan erfolgende Dissoziation des Hexaphenyläthans in zwei Moleküle des freien Radikals Triphenylmethyl fand ihre Parallele in dem Zerfall des Tetraarylhydrazins in die Radikale des zweiwertigen Stickstoffs.

Nach der in den angeführten Arbeiten vorgefundenen Gesetzmäfsigkeit, nach welcher der Dissoziationsgrad mit der basischen Natur der Tetraarylhydrazine parallel geht, erschien es besonders aussichtsreich, die Darstellung amidosubstituierter Tetraphenylhydrazine zu versuchen, und es konnte das erste derartige Hydrazin den vorhin erwähnten an die Seite gestellt werden. Die noch nicht ganz angepafsten Methoden der Darstellung führten bei einer Reihe anderer Amine in das Gebiet interessanter chinoïder Farbstoffe der Indaminreihe.

In der Gruppe der gemischt-aromatischen Hydrazine wurde die Zahl der bisher bekannten — das Phenyltrimethylhydrazin von Harries und das Dimethyl- und Diäthyldiphenylhydrazin von Wieland und Fressel — um ein weiteres vermehrt. Das gefundene asym. Dimethyl-diphenylhydrazin bewies gleich den eben

genannten die Abnahme der Dissoziation bei Einführung von Alkylgruppen in das Hydrazinsystem.

In der Gruppe der aliphatischen Hydrazine gelang es, unter Verlassung des bisherigen Weges den ersten Repräsentanten — das Tetrabenzylhydrazin — darzustellen, soweit das phenylierte Methan als reine Alkylgruppe anzusprechen ist. Die Übertragung der Methode auf methylierte und äthylierte Hydrazine, sowie die übrigen Versuche zur Darstellung ditertiärer Hydrazine waren — wie bisher — nicht von Erfolg begleitet.

II. Theoretischer Teil.

A. Über aromatische Hydrazine.

I. Beziehung zwischen Dissoziationsgrad und Substituent.

Der Grad der Dissoziation, welchen die Tetraarylhydrazine erleiden, ist, aufser von dem naturgemäfsen Einflufs der Temperatur, offenbar abhängig von dem Einflufs der Substituenten am Benzolkern. Wieland[1]) konnte diese Abhängigkeit veranschaulichen durch Aufstellung einer Reihe, in der die Hydrazine nach steigender Dissoziation angeordnet sind:

p-Dinitrotetraphenylhydrazin
p-Mononitrotetraphenylhydrazin
p-Tetrabiphenylhydrazin
Tetraphenylhydrazin
p-Ditolyldiphenylhydrazin
p-Tetratolylhydrazin
p-Dianisyldiphenylhydrazin
o-Tetratolylhydrazin
p-Tetraanisylhydrazin

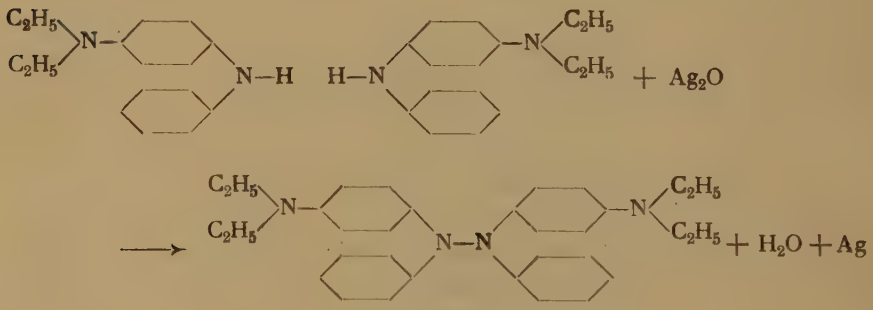
Die beiden ersten Glieder dieser Reihe zeigen kein Dissoziationsvermögen. Sie haben beide die Gruppe NO_2 — einen negativen Substituenten — im Benzolkern. Die folgenden Glieder sind in

1) Wieland, Die Hydrazine. Stuttgart 1913, S. 72.

steigendem Maſse dissoziationsfähig; die beiden letzten sind in ihren Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in die Radikale des zweiwertigen Stickstoffs gespalten.[2]) Positive Gruppen wie CH_3, OCH_3 erleichtern demzufolge die Dissoziation, die o-Stellung ist dabei offenbar besonders wirksam. Für ein Hydrazin, substituiert mit der stark positiven Gruppe NH_2, muſste nach dieser Gesetzmäſsigkeit auch schon in p-Stellung besonders groſse Neigung zur Dissoziation angenommen werden. Der bisher begangene Weg der Synthese, die Oxydation der Diarylamine, war für die Gewinnung einfacher Amidotetraphenylhydrazine ausgeschlossen, da Basen vom Typus der p-Amidodiphenylamine durch Oxydationsmittel in Chinonderivate, nicht aber in Hydrazine verwandelt werden. Mehr Aussicht schien in der Anwendung tertiärer Amine zu liegen. In der Tat gab die Oxydation des p-Diäthylamidodiphenylamins das erwartete Resultat.

II. Amidierte Tetraarylhydrazine.

Das aus Diäthylamidodiphenylamin durch Oxydation mit Silberoxyd erhaltene p-Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin



zeigte vollkommen die erwarteten Eigenschaften. Besonders Benzol als Lösungsmittel erwies sich als die Dissoziation sehr fördernd, weniger Äther, während Ligroin oder Petroläther die Dissoziation sehr stark hinderten, bzw. zurückdrängten. Die leicht gelb gefärbte

2) Wieland und Lecher, B. 45, 2600 (1912).

Lösung des farblosen Hydrazins in Benzol färbte sich beim raschen Erwärmen bedeutend dunkler nach Olivgrün hin, durch rasches Abkühlen in Eis konnte die frühere Farbe fast vollständig wiederhergestellt werden. Dieser Versuch liefs sich 3—4mal wiederholen, bis die zunehmende Zersetzung eine natürliche Grenze zog. Die gleichen Erscheinungen liefsen sich auch bei einer Lösung in reinem Dimethylanilin feststellen.

1. Nachweis der Dissoziation.

Der Zerfall in die gefärbten Radikale des p-Diäthylamidodiphenylstickstoffs liefs sich auch nach dem Vorschlag von J. Piccard[3]) gut beobachten. In zwei Reagenzgläsern von gleichem Querschnitt wurden die gleichen Mengen Hydrazin gelöst. In dem einen Reagenzglas wurde die doppelte Menge des Lösungsmittels verwendet als in dem anderen. Betrachtet man die Flüssigkeiten in axialer Richtung, so mufs bei nicht chromo-dissoziierenden[4]) Substanzen die Färbung in beiden Gläsern die gleiche sein, da die Lichtstrahlen durch die gleiche Anzahl Moleküle der gelösten Substanz hindurchgeht. Dissoziiert eine farblose Substanz aber in gefärbte Radikale, so mufs nach dem allgemeinen Gesetz, dafs der Dissoziationsgrad mit zunehmender Verdünnung wächst, die Probe mit der gröfseren Menge Lösungsmittel die tiefere Färbung zeigen, denn die Anzahl der Moleküle hat sich entsprechend dem höheren Dissoziationsgrad vermehrt. Der mit dem Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin angestellte Versuch liefs die genannten Vorgänge deutlich erkennen.

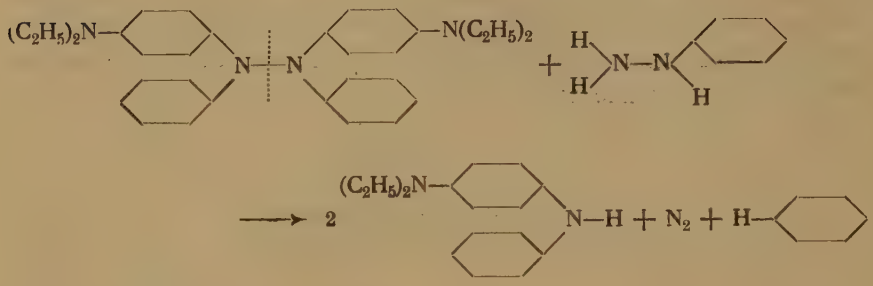
Die Stärke des Dissoziationsbestrebens geht auch aus folgender eigentümlichen Reaktion hervor: Festes Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig Phenylhydrazin versetzt. Nach kurzer Zeit entwickelte sich lebhaft Stickstoff und es trat Lösung ein. Das in der Lösung auftretende

---

3) Ann. 381, 347 (1911).

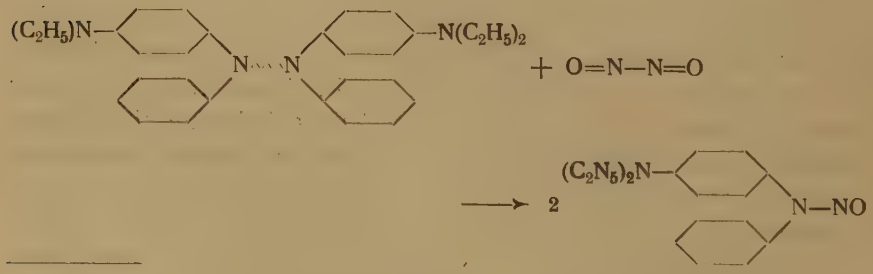
4) Darunter verstehe ich eine Dissoziation, bei der aus farblosen farbige Moleküle hervorgehen.

freie Radikal wirkt offenbar dehydrierend auf das Phenylhydrazin ein und der Stickstoff derselben entweicht.



2. Verhalten gegen Stickoxyd.

Die Rolle, die molekularer Sauerstoff bei der Erkennung der freien Triarylmethyle infolge der Bildung von Peroxyden spielt, übernimmt bei dem freien Diarylstickstoff-radikal das Stickoxyd.[5]) Während beim Einleiten von Stickoxyd in eine siedende Lösung von Tetraphenyl- oder Tetratolylhydrazin in Benzol auch nach einer Stunde sich noch keine nachweisbaren Mengen von Nitrosamin gebildet hatten, und unter sonst gleichen Bedingungen erst beim Erhitzen in Toluol auf dem siedenden Wasserbad die quantitative Überführung der Hydrazine in die entsprechenden Nitrosamine gelang, geht die Nitrosaminbildung hier beim Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin in einer Ätherbenzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit quantitativ vor sich.



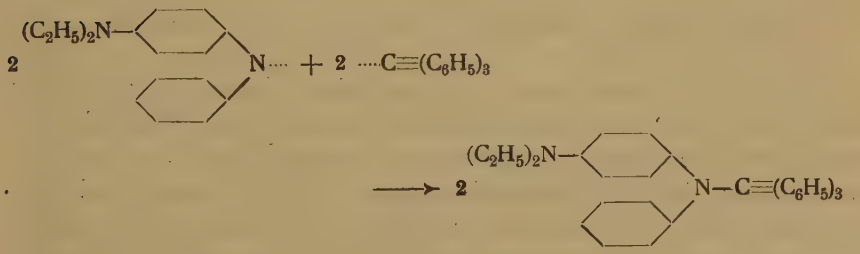
5) Wieland, Ann. 381, 211 (1911).

Die Affinität zwischen dem freien Stickstoff-radikal und dem Stickoxyd ist also hier, wie zwischen dem Triarylmethyl und dem Sauerstoff, gröfser als zwischen zwei Radikalen gleicher Art. Die rasch erfolgende Vereinigung von Radikal und Stickoxyd bereits bei gewöhnlicher Temperatur ist ein Beweis für die starke Erhöhung des Dissoziationsgrades durch die positive NH_2-Gruppe.

3. Verhalten gegen Hexaphenyläthan.

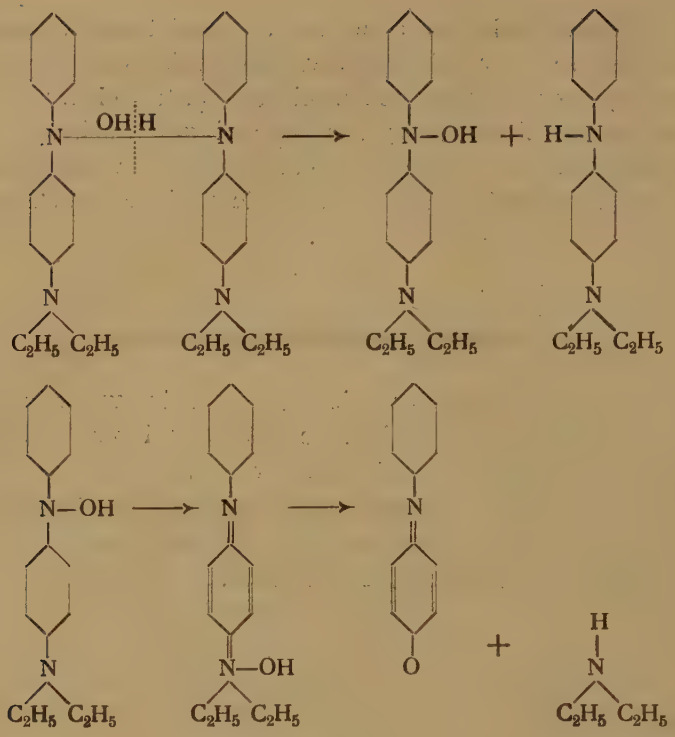
Auch die Anlagerung der freien Komponenten von Hexaphenyläthan und Hydrazin geht leicht beim Stehen ihrer Äther-Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich.

Das aus den Komponenten Triphenylmethyl und Diäthylamidodiphenylstickstoff zusammengesetzte Additionsprodukt wurde als farbloser Körper gut kristallisiert erhalten.

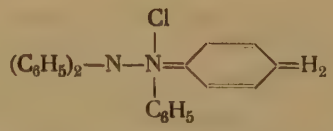


4. Hydrolyse mit Wasser.

Der beträchtlichen Erhöhung des Dissoziationsvermögens entspricht ferner die leichte Spaltung des Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazins durch Schütteln der Ätherlösung mit Wasser. Zunächst tritt in der Ätherlösung Dissoziation ein; die freien Radikale bilden dann mit Wasser, indem eines das Wasser dehydriert, das andere sich mit dem Rest —OH vereinigt, Diäthylamidodiphenylamin und Diäthylamidodiphenylhydroxylamin. Dieses zerfällt weiter unter Bildung der Endspaltstücke Chinonanil und Diäthylamin.



Die Tetraarylhydrazine besitzen keinen basischen Charakter mehr. Es treten aber bei Einwirkung von Säuren, schon mit Eisessig, intensive Färbungen auf, denen dann der Zerfall an der Stickstoffbindung folgt.[6]) Diese salzartigen, stark gefärbten Additionsprodukte bilden mit Natronlauge das Hydrazin ungespalten zurück, sind aber nur kurz beständig. Sie sind keine normalen (farblosen) Salze, sondern werden als Chinolimmoniumsalze[7]) aufgefaßt von folgender Strukturform:



Ein derartiges Additionsprodukt bildet das Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin z. B. mit Eisessig nicht. Die Lösung in Eisessig

---

6) Wieland, Ber. 40, 4261 (1907); 41, 3478 (1908).
7) Wieland, Ber. 41, 3478 (1908).

ist vollkommen farblos, erst beim längeren Erhitzen tritt Zersetzung unter Blaufärbung ein. Dieses abweichende Verhalten und diese verhältnismäfsige Beständigkeit steht im Gegensatz zu dem hohen Dissoziationsvermögen des Hydrazins. Es wird dadurch ein interessanter Einblick in die Beeinflussung der Valenzkräfte des Hydrazinstickstoffatoms durch den in Parastellung eingetretenen Amidostickstoff — eine stark positive Gruppe — gewährt. Ist der Amidostickstoff dreiwertig, so zieht er offenbar einen grofsen Teil der noch vorhandenen Valenzkräfte des ebenfalls dreiwertigen Hydrazinstickstoffes auf sich. Die Bindung der Hydrazinstickstoffatome unter sich wird dadurch gelockert, die Dissoziation in hohem Grade erleichtert. Sind aber durch die normale Salzbildung am Amidostickstoff dessen Valenzkräfte vollständig absorbiert, so sättigen sich die Hydrazinstickstoffatome in erhöhtem Masse ab; ihre gegenseitige Bindung wird dadurch gefestigt, Dissoziation und Zersetzlichkeit nehmen in erheblichem Grade ab.

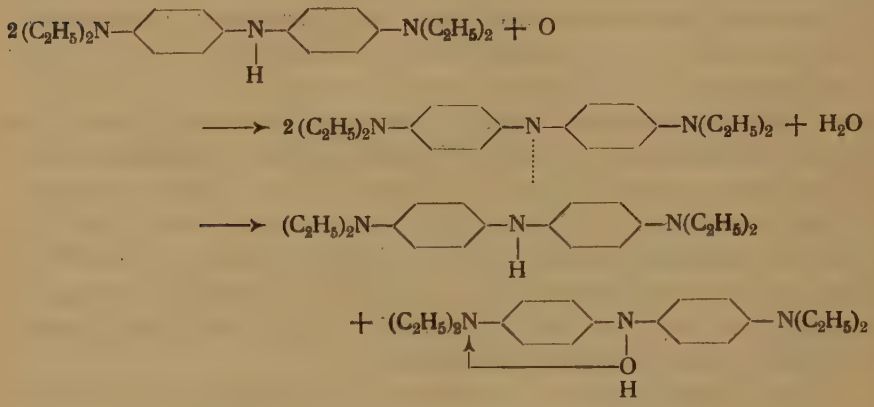
Die Darstellung des Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazins gelingt leicht durch Oxydation des p-Diäthylamidodiphenylamins in ätherischer Lösung mit Silberoxyd. Nur wird die Ausbeute dadurch beeinträchtigt, dafs durch die Selbstzersetzung, die das Hydrazin infolge seiner starken Dissoziation in der Ätherlösung erleidet, ein Teil des Entstandenen wieder verloren geht. Die diesem Hydrazin entsprechende Dimethylverbindung, deren Darstellung zuerst angestrebt wurde, konnte nicht erhalten werden, denn es gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, nach den Angaben von O. Fischer[8]) das Dimethylamidodiphenylamin in nennenswerter Menge zu isolieren. Dagegen war das noch unbekannte Diäthylaminoderivat auf dem von Fischer angegebenen Wege leicht und in guter Ausbeute zu erhalten.

III. Versuche zur Darstellung tetraamidierter ditertiärer Hydrazine.

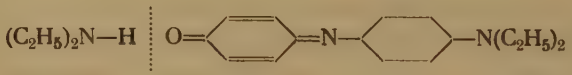
In analoger Weise wurde die Gewinnung eines Tetraarylhydrazins mit vier Amidogruppen in p-Stellung angestrebt. Es wurde versucht, das Tetraäthyldiamidodiphenylamin — die der Leukobase von Bindschedlers-Grün. entsprechende Äthylverbindung —

8) B. 21, 2612.

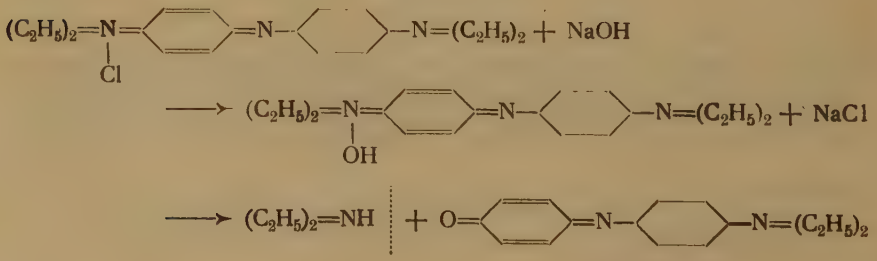
durch Silberoxyd zum Hydrazin zu oxydieren. Unter gleichen Bedingungen bildete sich aber hier das Chinonimin, das Homologe des Phenolblaus unter Abspaltung eines Moleküls Diäthylamin.



Das bei der Oxydation entstehende Wasser lagert sich mit H, bzw. —OH nach Art der Hydrolyse an die entstandenen freien Radikale an und es bildet sich das entsprechende Amin, bzw. Hydroxylamin; bei diesem verlagert sich dann die OH-Gruppe und es tritt Abspaltung von Diäthylamin unter Bildung des Chinonimins ein:



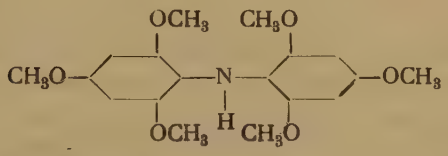
Der Farbstoff entsteht auch, wenn das chinoide salzsaure Salz des Tetraäthyldiamidodiphenylamins mit Natronlauge behandelt wird durch Hydrolyse. Die Reaktion verläuft hier ähnlich



Den analogen Vorgang bei Bindschedler's-Grün hat Möhlau[9]) schon früher beschrieben.

IV. Versuche zur Darstellung eines 12fach methoxylierten Tetraphenylhydrazins.

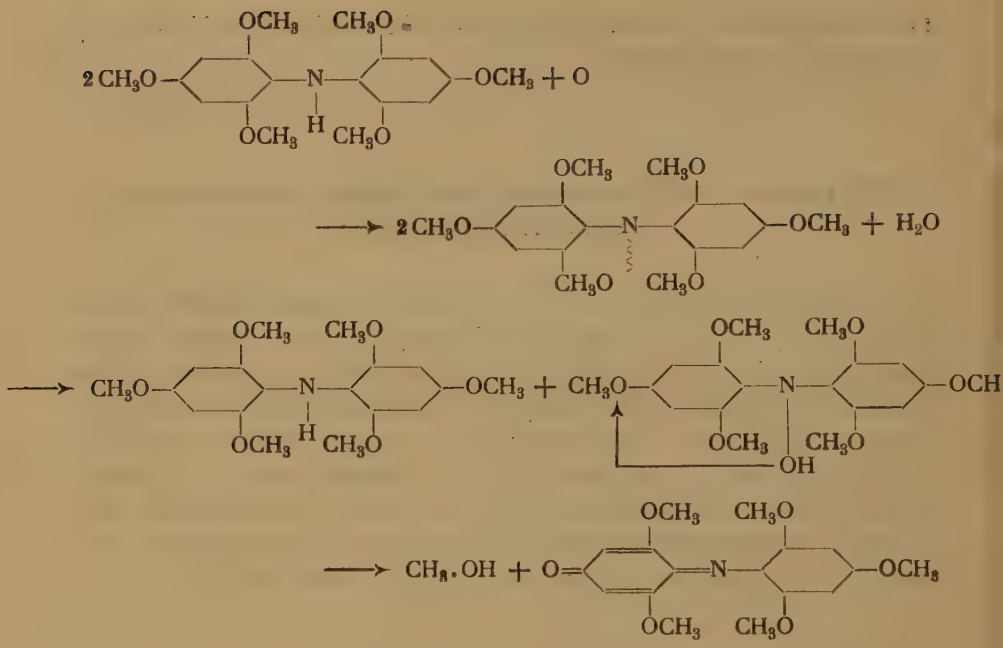
Daran anschliefsend wurde auch noch versucht, ein Hydrazin darzustellen, das in o- und in p-Stellung positive Gruppen trägt. Dies müfste der in oben genannter Reihe zutage getretenen Gesetzmäfsigkeit zufolge ganz besonders die Dissoziationsfähigkeit erhöhen, nachdem schon das Tetraanisylhydrazin in sehr hohem Masse dissoziiert. Es wurde ausgegangen vom Trimethyläther des Phloroglucins, der durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und nachfolgender Reduktion in das Diphlorylamin (abgekürzte Bezeichnung für Hexamethoxydiphenylamin) übergeführt wird:[10])



Durch Oxydation des Diphlorylamins mit Silberoxyd unter den gleichen Bedingungen wie oben wurde aber auch hier das entsprechende Chinon erhalten. Auch hier ist wohl das vorübergehende Auftreten des freien Radikals anzunehmen, das sich mit dem bei der Oxydation entstandenen Wasser in der oben beschriebenen Weise unter Bildung von Amin und Hydroxylamin absättigt. Letzteres spaltet sich dann durch Verlagerung der Hydroxylgruppe in Methylalkohol und Chinonimin.

---

9) Möhlau, B. 16, 2834.
10) Manich, Arch. f. Pharm. 242, 506.



Die leichte Abspaltung von Methylalkohol aus einer in p-Stellung befindlichen Methoxylgruppe bei der Oxydation hat früher schon Wieland[11]) bei der Oxydation des p-Anisidins nachgewiesen.

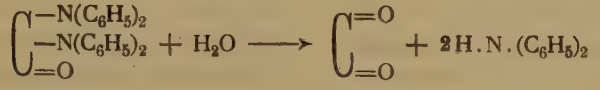
Nach diesem Ergebnis wurde noch versucht, das Nitrosamin des Diphlorylamins darzustellen, um über das asymmetrische Hydrazin das Tetrazen und daraus unter Stickstoffabspaltung das Tetraphlorylhydrazin zu erhalten.[12]) Die Darstellung des Nitrosamins gelang leicht, es wurde in schön kristallisierten kleinen Nadeln vom Smp. 142° erhalten, die eigentümlicherweise vollkommen farblos waren. Seine Reduktion zum Hydrazin gelang aber nicht, denn entweder blieb das Nitrosamin unangegriffen, oder die Reduktion ging bei Anwendung höherer Temperatur oder stärkerer Reduktionsmittel gleich weiter bis zum Diphlorylamin. Dieses Verhalten findet seine Begründung aber nicht etwa in einer Dissoziation des Nitrosamins in Diphlorylstickstoff und Stickoxyd, denn das Nitrosamin zeigt gegen Temperaturerhöhung grofse Beständigkeit.

---

11) B. 43, 712 (1910).
12) Wieland, B. 41, 3506 (1908).

V. Spaltungsversuch von Tetraphenylharnstoff.

Tetraphenylharnstoff erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure (sp. G. 1.,12) bei 250° eine glatte Zersetzung in CO_2 und Diphenylamin[13]).



Es erschien nicht ausgeschlossen, dafs durch Ausschlufs von Wasser und Sauerstoff die Zersetzung des Tetraphenylharnstoffs unter geeigneten Bedingungen derart beeinflufst werden können, dafs das freie Radikal Diphenylstickstoff und Kohlenoxyd entstünde. Das intermediäre Auftreten des Diarylstickstoffs wäre dann an dem zu erwartenden Perazin zu erkennen gewesen. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen erwies sich aber der Tetraphenylharnstoff bei Ausschlufs von Wasser und Luft so beständig, dafs er unverändert sublimierte. Daraus geht hervor, dafs die Substitution der Gruppe $(C_6H_5)_2N$ durch einen Acylrest seiner Abspaltung als Radikal aufserordentlich stark entgegenwirkt.

B. Über gemischt-aromatische Hydrazine.

I. Diphenyldimethylhydrazin.

Auf die Zwischenglieder zwischen den bekannten Arylhydrazinen und den unserer Kenntnis noch entrückten ditertiären Alkylhydrazinen: auf die gemischt-aromatischen ditertiären Hydrazine hatte man die Erwartung gesetzt, dafs die positive Alkylgruppe am Hydrazinstickstoff sie zu noch leichterem Zerfall befähigen würde, nachdem die mit der Basizität zunehmende Dissoziationstendenz der Tetraarylhydrazine erkannt war.[14]) Die beiden von Wieland und Fressel[15]) dargestellten gemischt-aromatischen

---

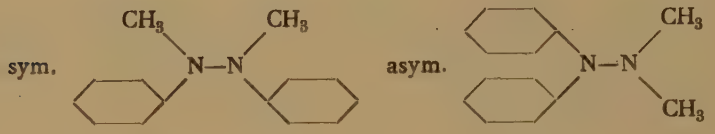
13) Michler, Zimmermann, B. 12, 1166 und Reudler, C. 1914, I, 1746.

14) Wieland, Ann. 392, 128 (1912).

15) Wieland und Fressel, Ann. 392, 135 (1912).

Hydrazine, das sym. Dimethyl- und Diäthyl-diphenylhydrazin, sowie das Phenyltrimethylhydrazin von Harries, zeigten aber sehr wenig Neigung zum Zerfall und erwiesen dadurch, dafs der Ersatz von Aryl am Hydrazinskelett durch Alkyl das Dissoziationsvermögen nur hindernd beeinflufst und die Festigkeit der Stickstoff-Stickstoff-Bindung beträchtlich erhöht.

Um die hier vorliegenden Verhältnisse noch weiter klar zu legen, wurde die Darstellung des as-Dimethyldiphenylhydrazins versucht.



Während Wieland und Fressel die beiden genannten Hydrazine durch Spaltung der entsprechenden Tetrazene erhielten, liefs sich das as-Dimethyldiphenylhydrazin durch Methylierung des as-Diphenylhydrazins mit Dimethylsulfat erhalten. Das neue Hydrazin zeigte im Gegensatz zu seinen symmetrischen Vorläufern, die schwer flüssige Öle sind, ein ganz ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen. Gegen Licht ist es wie die meisten Hydrazine empfindlich und färbt sich gelblich bis bräunlich. Diese Beobachtung gab Veranlassung, das Verhalten seiner Lösung in Benzol in einem Quarzgefäfs unter den Strahlen einer kräftigen, nahen Quecksilberlampe zu untersuchen. Aufser einer leichten Oxydationswirkung an den Flüssigkeitsrändern, hervorgerufen wahrscheinlich durch das am Geruch festgestellte Ozon, konnte aber nichts wahrgenommen werden, was auf eine Dissoziation schliefsen liefs. Dieses hier zutage getretene Unvermögen zu dissoziieren fand auch weiterhin seine Bestätigung.

Die Beständigkeit gegen Temperaturerhöhung ist überaus grofs. Eine Lösung des Hydrazins in Xylol wurde drei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Bei der Aufarbeitung zeigte sich, dafs fast die gesamte angewandte Hydrazinmenge unverändert wieder gewonnen werden konnte. Also auch bei der Temperatur des siedenden Xylols findet nur zu einem ganz minimalen Prozentsatz Dissoziation des Hydrazins statt. Daraus ergibt sich beim Vergleich mit dem

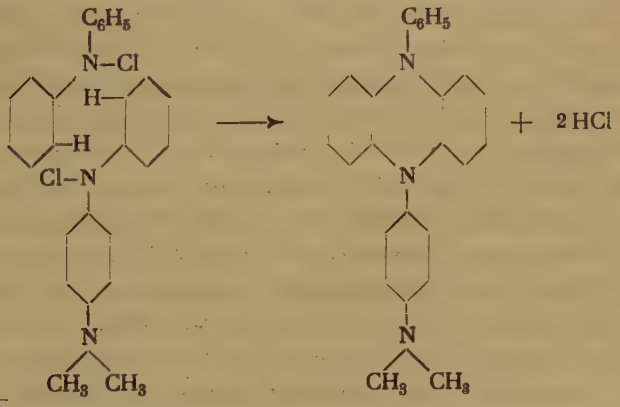
Isomeren der Schluſs, daſs die asymmetrische Verteilung der Substituentenpaare die Dissoziation weniger begünstigt, als die symmetrische.

II. Spaltung mit Salzsäure.

Untersucht wurde noch der Verlauf der Spaltung des Dimethyldiphenylhydrazins mit verdünnter Salzsäure. Das Hydrazin löste sich zunächst farblos in der 15proz. Salzsäure, offenbar unter Bildung eines normalen Salzes. Die alkylierte Hälfte des Hydrazins hatte demnach genügend Basizität hiezu. Nach wenigen Minuten trat dann Gelbfärbung ein, die im Verlauf einer halben Stunde nach einem dunklen bräunlichen Rot umschlug. Bis zum nächsten Tage war die Lösung schmutzig grün, und es hatten sich Schmieren abgesetzt. Die nähere Untersuchung der Zersetzungsprodukte zeigte, daſs sich bedeutend weniger Dimethylamin abgespalten hatte, als die Berechnung zuließ — nur etwa ein Drittel — und auſser Diphenylamin hatte sich ein emeraldinartiger Farbstoff gebildet. Durch Reduktion konnte seine Leukobase erhalten werden, die bei der Oxydation mit Bleioxyd den Farbstoff zurückgab. Die Konstitution des Farbstoffes konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Trotz des emeraldinartigen Charakters des Körpers deutete das Resultat seiner Analyse eher auf ein Perazin hin.

Die Bildung eines Perazins bei der Salzsäurespaltung eines Tetraarylhydrazins hat bereits Wieland nachgewiesen.[16]) Sie kommt durch Kondensation zweier Spaltungsstücke zustande:



16) B. 41, 3481 (1908).

Eine Möglichkeit, Klarheit in den Reaktionsvorgang beim Dimethyldiphenylhydrazin zu bringen, konnte die Verfolgung der Salzsäurespaltung bei einem analogen gemischt-aromatischen Hydrazin bringen, bei dem die p-Stellung in den Phenylgruppen durch einen Substituenten besetzt war. Aus diesem Grunde wurde die Darstellung des Dimethyl- und Diäthyl-p-ditolylhydrazins versucht.

III. Versuch der Darstellung des Dimethyl-p-ditolylhydrazins.

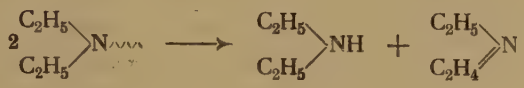
p-Ditolylhydrazin wurde nach der gleichen Weise wie das Diphenylhydrazin mit Dimethylsulfat zu methylieren versucht. Dafs eine Umsetzung eintrat, ging unzweifelhaft aus dem Verhalten des Reaktionsproduktes gegen verdünnte Salzsäure hervor: es trat nämlich damit die Bildung eines violetten Farbstoffes ein, der sich allmählich in geringer Menge in violett schillernden Schuppen abschied — eine deutliche Reaktion, die das angewandte reine Ditolylhydrazin nie gab. Die Isolierung des Dimethylditolylhydrazins gelang aber in keinem Falle. Ebensowenig Erfolg hatte auch der Versuch einer Äthylierung an Stelle der Methylierung.

C. Über aliphatische Hydrazine.

I. Theoretische Betrachtungen.

Da bisher die Darstellung eines vierfach alkylierten Hydrazins noch nicht gelungen war, konnten nur theoretische Betrachtungen sich mit ihrem vermutlichen Verhalten, ihrer möglichen Dissoziationsfähigkeit und ihrer wahrscheinlichen Beständigkeit oder Unbeständigkeit beschäftigen. Die Tatsache, dafs die Substitution einer Methylgruppe in der p- oder o-Stellung des Phenylrestes eines Tetraarylhydrazins dessen Dissoziation bedeutend erhöht, wie es aus dem von Wieland und Lecher dargestellten Tetraanisylhydrazin unzweifelhaft hervorging, mufste wie schon bei den gemischt-aromatischen Hydrazinen, so noch vielmehr hier bei den rein aliphatischen ditertiären Hydrazinen ein besonders grofses Dissoziationsvermögen voraussehen lassen. Diese theoretische Forderung schien sich gut mit den praktischen Erfahrungen zu decken. Sie schien ihre Stütze darin zu finden, dafs bei allen Versuchen, die aliphatischen Hydrazine

darzustellen, entweder das freie Radikal des zweifach substituierten Stickstoffs durch das oben erwähnte Gruppenreagenz NO nachgewiesen werden konnte, oder doch dessen Spaltungsprodukte Amin und Schiffsche Base. Diese waren nach folgendem Schema entstanden:



Aus diesen Befunden schien man schliefsen zu können, dafs die Zerfallstendenz der wahrscheinlich intermediär entstandenen aliphatischen Hydrazine so überaus grofs sei, dafs ihre Darstellung nicht oder nur in ganz besonders günstig gelegenen Fällen gelingen könne.

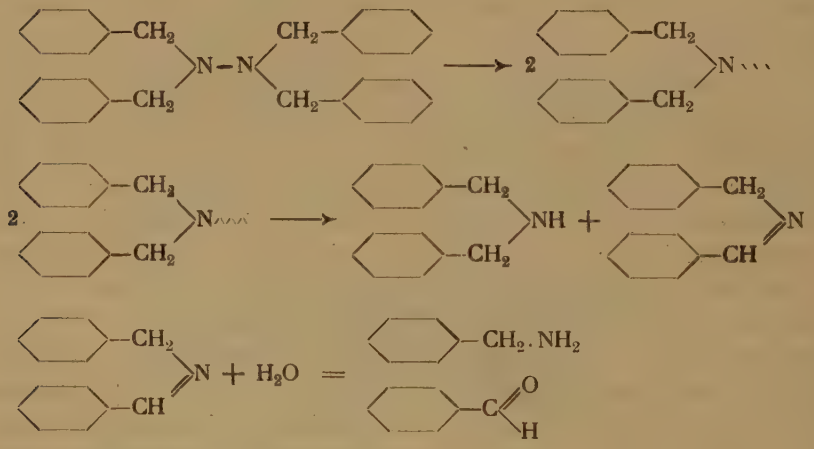
Zu der entgegengesetzten Annahme mufste man aber gelangen, wenn man die Übergangsklasse von den aromatischen zu den aliphatischen Hydrazinen ins Auge faste. Die Kenntnis der dargestellten gemischt-aromatischen Hydrazine, auf deren abnehmendes Dissoziationsvermögen bereits im zweiten Abschnitt hingewiesen wurde, mufste hier für die vierfach mit Alkyl besetzten Hydrazine gerade ein äufserst festes Zusammenhalten an der Stickstoff-Stickstoffbindung, und damit auch sonst eine besonders grofse Beständigkeit erwarten lassen. In der Unstimmigkeit zwischen der Annahme einer grofsen Beständigkeit der Hydrazine und der Beobachtung des alleinigen Auftretens ihrer Zerfallsprodukte liegt nur ein scheinbarer Widerspruch. Denn die aufserordentlich rasche Zersetzlichkeit der Dialkylstickstoffradikale, für deren primäres Entstehen der Nachweis gelang (bei $(C_2H_5)_2N$, $(C_5H_{10})_2N$ und $(C_7H_7)_2N$), setzt durchaus nicht ein gröfseres Dissoziationsvermögen der Tetraalkylhydrazine voraus. Die beobachteten Tatsachen finden eine ausreichende Erklärung in der Annahme Wielands[17]), dafs die Zerfallsgeschwindigkeit der entstandenen Radikale gröfser ist, als die Geschwindigkeit der Polymerisation zum Hydrazin. Daraus müssen sich also in keiner Weise Beziehungen zur Stabilität der Tetraalkylhydrazine selbst ergeben.

---

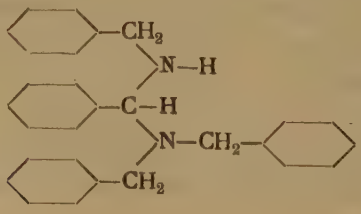
17) Wieland, Ann. 392, 129 (1912).

II. Tetrabenzylhydrazin.

Im Laufe der Untersuchungen über die aliphatischen Hydrazine gelang es, durch Benzylierung des Tribenzylhydrazins das Tetrabenzylhydrazin als erstes dieser Klasse darzustellen. Seine Eigenschaften beweisen in jeder Beziehung die zuletzt besprochene Annahme. Das neue Hydrazin ist über alle Massen beständig. Es destilliert trotz seines hohen Siedepunktes (260°) im Vakuum fast unzersetzt. Konzentrierte Schwefelsäure greift das Tetrabenzylhydrazin kaum an, nur in geringem Mafse sind die Spaltungsstücke Dibenzylamin, Benzylamin und Benzaldehyd nachzuweisen — die beiden letztgenannten herrührend von der sekundären Hydrolyse der Schiffschen Base —



Durch stundenlanges Kochen mit Zinkstaub und Eisessig wird es so gut wie gar nicht angegriffen. Ein Vermögen, in seine beiden Radikale zu dissoziieren ist in keiner Weise festzustellen. Aus diesen Gründen wurde zuerst seine Struktur als Hydrazin bezweifelt und in ihm ein Struktur-Isomeres von folgender Konstitution vermutet:



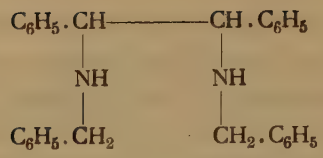
Diese Formulierung würde die oben nachgewiesenen Spaltprodukte ebenfalls erklären. War diese letzte Annahme richtig, so mufste sich noch das nicht substituierte Wasserstoffatom an einem Stickstoff nachweisen lassen. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche waren aber vergeblich. Weder die Acetylierung noch die Benzoylierung gelang, ebensowenig führte der Versuch, Jodmethyl oder Dimethylsulfat anzulagern, zu einem Ergebnis. Es war auch unmöglich, eine Nitrosaminbildung zu veranlassen. Überall kam das reine Ausgangsmaterial wieder zum Vorschein. So mufsten durch diese negativen Resultate allmählich die Zweifel an dem Hydrazincharakter des Körpers schwinden, nachdem schon seine Darstellung durch Benzylierung des Tribenzylhydrazins dafür sprach. Zur Annahme einer Umlagerung lag keinerlei direkter Anlafs vor. Die Hydrazin-Konstitution wurde schliefslich ganz aufser Frage gestellt durch die überraschende Spaltung, die konzentrierte Salzsäure bei 160° im Einschlufsrohr hervorrief. Die Spaltung verläuft derart, dafs die vier Benzylgruppen als Benzylchlorid vom Stickstoff abgerissen werden; das Hydrazinsystem bleibt intakt und wird als Hydrazinchlorhydrat vorgefunden. Die gleichartige Zerlegung des Tribenzylhydrazins hat schon Franzen beschrieben.[18])

Die beiden Stickstoffatome sind demnach in dem neuen ditertiären Hydrazin mit beispielloser Festigkeit aneinander gebunden.

Schon früher wurde ein Körper gefunden, in dem das Tetrabenzylhydrazin vermutet wurde. Behrend und Leuchs[19]) erhielten bei dem Versuch, das Benzylisobenzaldoxim durch Reduktion rückwärts in Dibenzylhydroxylamin zu verwandeln, gröfstenteils Dibenzylamin, und als Nebenprodukt unter anderem einen bei 149° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer löslichen Körper (in Nadeln kristallisierend), welcher der Analyse zufolge entweder Tetrabenzylhydrazin oder Dibenzyldiamidodibenzyl darstellt: $C_{28}H_{28}N_2$. Es wurde aber davon Abstand genommen, diesen Körper zum Vergleich darzustellen, denn der um 10° höher gelegene Schmelzpunkt spricht gegen die Identität, ihm wird wohl die vermutete Konstitution des Dibenzyldiamidodibenzyls zukommen.

---

18) J. pr. Chem. 84, 138 (1911).
19) Ann. 257, 233.



Die Methode, die hier beim Tetrabenzylhydrazin zum Ziele führte, war folgende. Zunächst wurde nach M. Busch[20]) aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat das as-Dibenzylhydrazin dargestellt und dieses mit Benzaldehyd in das Hydrazon überführt. Dieses wurde nach Franzen und Krafft[21]) zum Tribenzylhydrazin reduziert und durch Umsetzen mit Benzylbromid gelang es, bis zum Tetrabenzylhydrazin zu kommen. Das Hydrazinsystem war also bereits von Anfang an vorhanden.

III. Weitere Versuche zur Darstellung aliphatischer Hydrazine.

Geht man sonst vom Hydrazin aus, so gelangt man durch Alkylierung mit Alkyljodid im allgemeinen nur bis zum Dialkylhydrazin oder noch bis zum Trialkylhydrazoniumjodid. Dabei ist aber zu bemerken, dafs die Alkylierung nur einseitig verläuft, die andere Seite des Hydrazins bleibt unsubstituiert. Die oben genannte Synthese des Tribenzylhydrazins von Franzen und Krafft bleibt eine Ausnahme und hängt ohne Zweifel damit zusammen, dafs das Dibenzylhydrazin $(C_6H_5.CH_2)_2N—NH_2$ an dem substituierten N-Atom schwächer basisch geworden ist, als an der freien NH_2-Gruppe. Demgemäfs wird die Bildung eines quartären Salzes vermieden. Harries und Haga[22]) behandelten Trimethylhydrazoniumhydroxyd mit Jodmethyl, erhielten aber nur Spaltprodukte.

Als weitere Wege der Darstellung bleiben die Methoden, die nicht vom vollendeten Hydrazinsystem ausgehen, sondern dieses entweder durch Aufbau aus substituierten Dialkylaminen oder durch Abbau aus den entsprechenden Tetrazenen durch N_2-Abspaltung zu gewinnen suchen.

---

20) B. 33, 2701 (1900).
21) J. pr. Chem. 84, 157.
22) B. 31, 58 (1898).

Zu den ersten Arten gehören die Versuche von Chattaway und Ingle[23]) über die Darstellung von Hydrazinen aus Natrium — substituierten Aminen und Jod — allerdings bei aromatischen Aminen angewendet — und die Umkehrung dieses Versuches von Willstätter und Kahn,[24]) die mit dialkylierten Chloraminen und Silber zum gleichen Ziele kommen wollten. Diese Versuche wurden auch von Wieland und Fressel und auch in dieser Arbeit in allen möglichen Variationen angestellt.

In ähnlicher Weise wurde im Verlauf dieser Arbeit die direkte Oxydation der Diarylamine mit Bleidioxyd in Äther auch bei den Dialkylaminen versucht, nachdem es Wieland und Gambarjan[25]) auf diese Weise gelungen war, sehr empfindliche Arylhydrazine darzustellen.

Die von Wieland[26]) angegebene Darstellung des Tetratolylhydrazins durch Abspaltung des Azostickstoffs aus dem Tetrazen in der Wärme wurde hier nicht mehr in Anwendung gebracht. Wieland und Fressel[27]) haben auf diese Weise in Nachprüfung der Arbeiten von Franzen und Zimmermann[28]) die Darstellung der aliphatischen ditertiären Hydrazine in so umfassender Weise versucht, dafs eine Wiederholung aussichtslos erschien.

1. Methylierung des Hydrazomethans.

Zunächst wurde ein Weg beschritten, der das bereits bestehende Hydrazinsystem als Grundlage voraussetzt. Es wurde von dem Diformylhydrazin[29]) ausgegangen. Durch dessen Methylierung wurde nach Thiele[30]) das Hydrazomethan erhalten. Es bestand Aussicht, durch weitere Methylierung zu einem vierfach substituierten Hydrazin zu gelangen, nachdem hier, im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial bei früheren direkten Alkylierungen, bereits beide

---

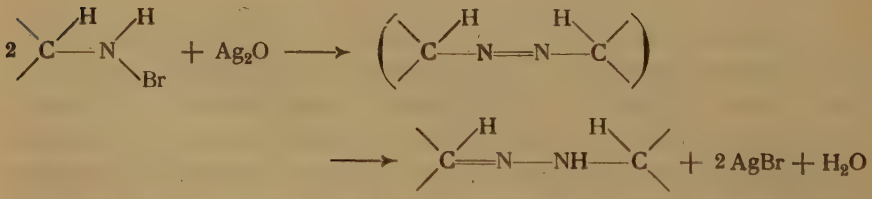
23) Chem. Soc. 67, 1090 (1895).
24) Dissertation, München 1904, II, 85.
25) B. 39, 1500 (1906).
26) Ber. 41, 3506 (1908).
27) Ann. 392, 134 (1912).
28) B. 39, 2566 (1906).
29) Pellizari, Atti d. R. Acc. d. L. 296, 1899, Vol. VIII, I. Sem. 330.
30) B. 42, 2, 2575 (1907).

Seiten eine Alkylgruppe enthielten. Das erhaltene Endprodukt erwies sich als ein Jodmethylat, enthielt auch, wie erhofft, vier Methylgruppen, leider aber war die Alkylierung auch hier nur auf einer Seite erfolgt und eine Abspaltung von Jodmethyl oder Jodwasserstoff konnte weder durch Alkali noch durch Silberhydroxyd erreicht werden. Hiebei erfolgte offenbar Oxydation.

2. Chloramine und Metalle.

Nach diesem wenig Aussicht bietenden Resultat wurde versucht, ditertiäre Alkylhydrazine aus ihren Komponenten, den sekundären Aminen, zu synthetisieren.

Kijner[31]) hat wohl zum erstenmal die Möglichkeit einer Stickstoffpaarung durch eine Art Wurtz-Fittigsche Reaktion erwiesen. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf primäre Bromamine erhielt er Hydrazone. Der Verlauf der Reaktion war folgender:



Willstätter und Kahn[32]) kamen bei der Einwirkung von molekularem Silber auf Chloramine jedoch nicht zum Hydrazin, sondern fanden als Endprodukt einen Körper, dem sie die Konstitution eines Tetramethyl-methylendiamins gaben.

---

31) Kijner, J. pr. Ch. 52, 424 (1895) 64, 125 (1901). — Wieland, Ann. 392, 134 (1912).

32) Dissertation, München 1904.

Weder Wieland noch Fressel[33]), noch im Verlaufe dieses Versuches ist es gelungen, diesen Körper nochmals zu erhalten, ebensowenig auch die gesuchten Tetraalkylhydrazine.

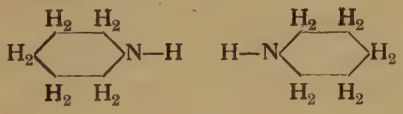
3. Oxydation eines sekundären Amins.

In der weiteren Folge wurde ein Weg eingeschlagen, der bei den empfindlichsten Arylhydrazinen mit Erfolg beschritten war. Es wurde versucht, das Hydrazinsystem durch Zusammenoxydation zweier Moleküle sekundärer Amine aufzubauen.

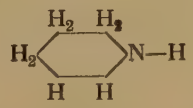
Diäthylamin wurde in wäfsriger Lösung mit Permanganat oxydiert; das Resultat war das gleiche wie bei der Reaktion von Chloramin mit Metall. Es wurde ein Gemisch von Basen erhalten, aus dem Diäthylamin und der Krotonaldehyd als Spaltstück der Schiffschen Base nachgewiesen wurden.

4. Oxydation von Piperidin.

Der analoge Versuch, zwei Piperidinmoleküle am Stickstoff zusammen zu oxydieren, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Ziel. Piperidin wurde in reiner Lösung in gereinigtem Aceton mit feinstem pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Der erwartete Zusammentritt der beiden Piperidinreste erfolgte jedoch nicht.



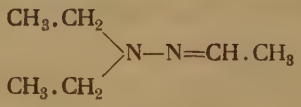
Dem Reaktionsprodukte wurde etwas mehr als die berechnete Menge Permanganat zugesetzt. Seine Fraktionierung ergab unverändertes Piperidin und als Oxydationsprodukt Tetrahydropyridin[34]); die höheren Fraktionen waren dickflüssig, färbten sich, wie auch der sirupöse Rückstand, bräunlich und zeigten Fluoreszenz, ohne dafs eine weitere Identifizierung gelang.



33) Ann. 392, 152 (1912).
34) R. Wolffenstein, B. 25, 2777.

5. Äthylierung des as-Diäthyläthylidenhydrazons.

Das einzige erhaltene, oben beschriebene Tetraalkylhydrazin — das Tetrabenzylhydrazin — wurde aus dem asym. Dialkylhydrazin über Hydrazon und Trialkylverbindung dargestellt. Dieser Weg wurde auch versuchsweise zur Darstellung des Tetraäthylhydrazins begangen. Aus Diäthylhydrazin und frisch destilliertem Acetaldehyd wurde nach Wieland und Fressel das Diäthyläthylidenhydrazon[35]) erhalten. Dieses ist naturgemäfs ziemlich leicht an der Doppelbindung spaltbar und es mufste zur Reduktion ein besonders neutrales Mittel gewählt werden. Es wurde die Anlagerung von Wasserstoff unter dem aktivierenden Einfluſs von Palladiumschwarz versucht. Unter gelindem Druck nahm die wäfsrige Lösung des Hydrazons ungefähr das berechnete Volumen Wasserstoff auf. Unter den Reaktionsprodukten fand sich aufser rückgebildetem Diäthylhydrazin, das in Form seines Semicarbazides erkannt wurde, noch das bei 238—242° schmelzende Chlorhydrat eines stark reduzierenden Körpers, der jedenfalls nicht mit Diäthylhydrazin und Diäthylamin identisch ist und möglicherweise das gesuchte Triäthylhydrazin darstellt. Die äufserst geringen Ausbeuten liefsen es aber wenig fruchtbar erscheinen, seiner weiteren Untersuchung und Äthylierung näherzutreten.



35) Ann. 392, 189 (1912).

Experimenteller Teil.

A. Aromatische Hydrazine.

I. Synthese des Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazins.

1. Darstellungsversuch des Dimethylamidodiphenylamins.

Die Synthese eines Tetraalkyldiamidotetraphenylhydrazins war mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft. Zuerst wurde versucht, das Tetramethylhomologe des erwähnten Hydrazins darzustellen. Da die Hydrazinsynthese von der Zusammenoxydation des entsprechenden sekundären Amins ausgehen sollte, wurde dessen Darstellung versucht. O. Fischer[36]) erhielt das Amin durch Reduktion des p-Nitrosodimethylanilins mit Phenylhydrazin. Dabei entsteht es als Nebenprodukt neben einem stark färbenden, dunkelroten Azokörper (Azodimethylanilin) von der wahrscheinlichen Konstitution $(CH_3)_2N.C_6H_4.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und neben Dimethyl-p-phenylendiamin. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Produkte sind dabei davon abhängig, ob das Lösungsmittel mehr aus Alkohol oder mehr aus Äther besteht. Nach den an genannter Stelle gegebenen Vorschriften trat der Azokörper in derartig vorherrschenden Mengenverhältnissen auf, dafs das nebenbei möglicherweise in geringen Mengen entstandene p-Dimethylamidodiphenylamin nicht isoliert werden konnte.

Es wurde nun versucht, durch Methylierung des p-Amidodiphenylamins zum Ziel zu kommen. Als bester Weg zur Darstellung von p-Amidodiphenylamin erwies sich folgende modifizierte Methode[37]). Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Chlorhydrat

36) B. 21, 2612.

37) cf. Ikuta, Ann. 243, 279, ferner siehe auch O. Fischer, Hepp, B. 19, 2994 und Ullmann und Dahmen, B. 41, 3747.

des p-Nitrosodiphenylamins wird in die Lösung des berechneten Zinnchlorürs (+ einem mäfsigen Überschufs) in konzentrierter Salzsäure eingetragen, dabei erwärmt sich die Reaktionsmasse; die Reduktion wird auf dem Wasserbad beendet und dann die reduzierte Base durch eine konzentrierte Lösung von Ätzkali (etwa 1 : 1) unter Kühlen durch Einwerfen von Eisstücken in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die Methylierung des erhaltenen Amidodiphenylamins führte zu keinem brauchbaren Ergebnis.

2. Darstellung des Diäthylamidodiphenylamins.

Besser und leichter gelang die Darstellung von p-Diäthylamidodiphenylamin. 20,75 g p-Nitrosodiäthylanilin (nach Wurster[38]) wurden mit 200 ccm Alkohol und 100 ccm Äther gelöst und mit 15,5 g Phenylhydrazin versetzt. Es tritt Erwärmung und lebhafte Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Reaktion wurden 80—100 ccm Äther abdestilliert und noch warm 75 ccm Wasser zugesetzt. Über Nacht kristallisierte der oben genannte Azokörper in dunklen Nadeln, in der Hauptsache aber Diäthylamidodiphenylamin in hellen, noch mifsfarbigen Blättchen aus, Ausbeute 12 g. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol, schliefslich aus Ligroin, wurde es rein weifs erhalten. Schmelzpunkt $88^1/_2{}^0$, mit $FeCl_3$ blaue und rote Färbung, cf. Piccard, holo- und merichinoide Salze[39]).

0,1878 g Subst.: 0,5507 g CO_2, 0,1440 g H_2O.

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber.: C 79,94%, H 8,39%.
Gef.: C 79,97%, H 8,58%.

3. Diäthylamidodiphenylamin und Silberoxyd.

1,3 g Diäthylamidodiphenylamin wurden in 50 ccm Äther gelöst und mit Eis gekühlt, in Portionen von 0,3—0,5 g mit insgesamt 1,3 g fein zerriebenem Silberoxyd versetzt. Nach jeder Zugabe wurde etwa eine Viertelstunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Da das entstehende Hydrazin sich im Äther in Chinonanil und Diäthylamidodiphenylamin spaltet, mufste ein Überschufs von Silber-

38) B. 12, 523 (1881).
39) B. 44, 2, 1845—52 (1913).

oxyd genommen werden. Zur Wegnahme des durch die Oxydation entstehenden Wassers wurde einige Male trockenes Natriumsulfat zugesetzt, ohne dafs dadurch eine Erhöhung der Ausbeute beobachtet wurde. Das Silber wurde abgesaugt, der Äther wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in einigen Tropfen Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. Nur wenige Kristalle setzten sich ab. Die Hauptmenge hatte sich bereits im Silber abgeschieden, das durch die kleinen Nadeln grau verfilzt aussah. Hieraus wurde es teils durch wiederholtes Zerreiben und Ausziehen mit Benzol gewonnen, teils wurde eine mechanische Trennung versucht. Ausgeschiedenes Hydrazin und Silber wurden mit Wasser im Schütteltrichter kurz geschüttelt, das schwere Silber konnte unten abgelassen werden, das Hydrazinrohprodukt wurde nachgespült und getrennt abgesaugt. Obwohl diese Trennung nicht vollständig war und beide Teile noch wiederholt mit Benzol ausgezogen werden mufsten, erspart sie doch in vorteilhafter Weise einige Extraktionen, bei denen Verluste durch Spaltung des Hydrazins unvermeidlich sind. Zum Fällen aus der Benzollösung ist die drei- bis vierfache Menge Petroläther notwendig und dabei Kühlung im Kältegemisch ratsam. Das daraus erhaltene Rohprodukt ist bereits ziemlich rein und für die folgenden Versuche verwendbar. Nochmals aus Benzol gefällt, hatte es den Schmelzpunkt 104°.

0,1537 g Subst.: 0,4529 g CO_2, 0,1127 g H_2O.

$C_{32}H_{38}N_4$. Ber.: C 80,28%, H 8,01%.
Gef.: C 80,36%, H 8,20%.

II. Umsetzungen des T.-Hydrazins.

Das Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin wurde durch Schütteln seiner Ätherlösung mit Wasser zersetzt, ferner wurde es mit Stickoxyd und mit Hexaphenyläthan umgesetzt.

1. Hydrolyse des Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazins.

0,2 g des genannten Hydrazins wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit 20 ccm Wasser einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt. Der Äther färbte sich gelbstichig rotbraun, das Wasser gelblich. Aus der getrockneten Ätherlösung schieden sich schöne rote Kristalle von Chinonanil ab. Zur Trennung wurde der Rückstand wieder in wenig Wasser gelöst, mit sehr verdünnter Salzsäure öfters ausgeschüttelt

und hinterliefs rotes Chinonanil, Smp. 96°; die alkalisch gemachten Salzsäureauszüge wurden ausgeäthert; es blieb p-Diäthylamidodiphenylamin in farblosen Blättchen zurück. Das von der Zersetzung herrührende Wasser war stark basisch, Geruch nach Diäthylamin.[39a])

Mikroanalyse nach Pregl:
3,780 mg: 0,2646 ccm N (716 mm, 20°).
3,827 mg: 0,2716 ccm N (716 mm, 20°).

$C_{12}H_9ON$. Ber. N 7,65 %.
Gef. N 7,68 %.
„ N 7,79 %.

2. Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin und Stickoxyd.

0,5 g des genannten Hydrazins wurden in Äther und Benzol gelöst — in Äther allein ist es zu schwer löslich —, und bei Ausschluſs von Luft wurde Stickoxyd eingeleitet. Nach Verlauf einer halben Stunde hatte sich die Lösung bedeutend aufgehellt. Das Stickoxyd wurde durch Kohlensäure verdrängt (Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier), das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rest im evakuierten Exsikkator entfernt. Aus der zurückbleibenden öligen Schmiere löste Petroläther das entstandene Nitrosamin heraus. Beim Verdunsten kristallisiert es sofort in schönen gelben Kristallnädelchen. Schmelzpunkt 78°.

0,0834 g Subst.: 11,7 ccm N_2 (18°, 719,6 mm).

$C_{16}H_{19}N_3O$. Ber.: N 15,61 %.
Gef.: N 15,55 %.

3. Tetraäthyldiamidotetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan.

0,5 g des genannten Hydrazins wurden in Benzol gelöst und in Kohlensäureatmosphäre unter Ausschluſs von Luft mit einer benzolischen Lösung von 0,6—0,7 g Hexaphenyläthan versetzt. Der Versuch wurde über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Aus einem Bad von 30° wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Beim Konzentrieren schieden sich Kristalle ab; der Rückstand erstarrte kristallinisch. Er wurde wieder in wenig Benzol gelöst. Mit absolutem Alkohol fielen daraus schöne, leicht gelblich gefärbte

39a) Die Zersetzung mit Wasser wurde nochmals nach Abschluſs der Arbeit von Herrn K. Roth ausgeführt, wobei der angegebene Schmelzpunkt festgestellt und die Analyse ausgeführt werden konnte.

Kristalle des Umsetzproduktes aus, aus Alkohol umkristallisiert farblose derbe Kristalle, vom Smp. 163°, in Benzol leicht löslich.[39b])

0,1056 g Subst.: 0,3372 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

Ber. C 87,09 %, H 7,11 %.
Gef. C 87,09 %, H 7,54 %.

0,1532 g Subst.: 7,64 ccm N (23,6°, 722,5 mm).

Ber. N 5,80 %.
Gef. N 5,58 %.

III. Versuche zur Darstellung vierfach amidierter Hydrazine.

Durch Oxydation eines p-Diamidodiphenylamins wurde versucht, zu einem vierfach substituierten Hydrazin zu gelangen. Die Reaktion führte jedoch zu einem chinoiden Farbstoff der Indaminreihe.

1. Darstellung des Diäthylphenylengrüns.

Die in verschiedenen Punkten modifizierte Darstellungsweise des dem Bindschedlers-Grün[40]) homologen Äthylfarbstoffes war folgende:

15 g aus Ligroin umkristallisiertes p-Nitrosodiäthylanilin[41]) wurden in 200 ccm Wasser und 40 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit Zinkstaub reduziert. Zur abfiltrierten Flüssigkeit gibt man die berechnete Menge Diäthylanilin (12,6 g), sorgt für genügendes Vorhandensein von Salzsäure und läfst unter starker Eiskühlung und Turbinieren eine kaltgesättigte Lösung von 8,1 g Kaliumbichromat langsam zufliefsen. Beim Reiben mit einem Glasstab (ev. Impfen) kristallisiert das Zinkdoppelsalz des Farbstoffes rot schillernd aus. Nach dem Absaugen wird mit Alkohol solange gewaschen, bis dieser, nicht mehr durch ein violettes Nebenprodukt gefärbt, rein blaugrün durchläuft. Zum Schlufs wird mit Äther gewaschen. Ausbeute 12—15 g.

2. Darstellung der Leukobase.

In eine Lösung von 2 g Hydrosulfit, 10 ccm 20proz. Natronlauge und 5 ccm Ammoniak (zur Lösung des Zinksalzes) wird unter

---

39b) Der Versuch wurde nach Abschlufs der Arbeit von Frl. E. Freudenthal wiederholt. Die Analyse des hiebei rein erhaltenen Körpers wurde an die Stelle einer mit dem noch nicht genügend reinen ausgeführten und deshalb ungenauen Analyse gesetzt, ebenso der Schmelzpunkt.

40) Bindschedler, B. 16, 866 (1883) und Nietzki, B. 16, 474 (1883).

41) Wurster, B. 12, 523 (1879).

Rühren die filtrierte Lösung von 2½ g Farbstoff langsam eingegossen. Erst fällt die Base ölig aus, im Kältegemisch und durch Reiben mit einem Glasstab kristallisiert sie. Ausbeute 1,3 g. Umkristallisieren aus Ligroin.

0,1354 g Subst. gaben 0,3811 g CO_2, 0,1177 g H_2O.
0,1434 g „ „ 17,8 ccm N_2 (716,5 mm, 19°).

$C_{20}H_{29}N_3$. Ber.: C 77,10%, H 9,39%, N 13,50%.
Gef.: C 76,76%, H 9,72%, N 13,64%.

3. Leukodiäthylphenylengrün und Silberoxyd.

1 g Tetraäthyldiamidodiphenylamin wurde in 25 ccm Ligroin gelöst und mit 3,0 g Silberoxyd geschüttelt. Die vom Silber abfiltrierte Lösung wurde getrocknet und im Vakuum eingeengt. Dabei schied sich das Chinon in schön grün schillernden Kristallen ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 106° zeigten. In Alkohol tiefblau löslich.

0,1256 g Subst.: 0,3465 g CO_2, 0,0828 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_2O$. Ber.: C 75,54%, H 7,14%.
Gef.: C 75,24%, H 7,38%.

IV. Versuche zur Darstellung des Tetraphlorylhydrazins.

In dem Diphlorylamin liegt ein in o- und p-Stellung mit einer positiven Gruppe substituiertes Amin vor. Durch Oxydation mit Silberoxyd wurde hieraus das entsprechende Hydrazin zu bilden gesucht. Die Oxydation führte auch hier zu einem chinoiden Farbstoff.

1. Darstellung des Hexamethoxydiphenylamins (Diphlorylamins).

Das Diphlorylamin wurde von Manich[42]) als eigenartiges Einwirkungsprodukt von 20proz. Salpetersäure auf den Trimethyläther des Phloroglucins dargestellt und eingehend beschrieben. Das hier angewandte Verfahren weicht verschiedentlich ab. Es ist von

42) Arch. d. Pharm. 242, 506.

Herrn Privatdozent Dr. Kurt H. Meyer ausgearbeitet und wird von ihm seinerzeit veröffentlicht werden.

2. Diphlorylamin und Silberoxyd.

1,5 g Diphlorylamin wurden in 85 ccm Aceton gelöst und mit 1,5 g Silberoxyd einige Stunden geschüttelt. Das Silber wurde abfiltriert, das Aceton im Vakuum abdestilliert. Das Chinon kristallisierte aus der eingeengten Lösung in dunkelvioletten Flittern aus und wurde aus Aceton nochmals umkristallisiert.

0,1206 g Subst.: 0,2661 g CO_2, 0,0651 g H_2O.

$C_{17}H_{19}NO_6$. Ber.: C 59,84%, H 5,75%.
Gef.: C 60,18%, H 6,04%.

3. Reduktion des chinoiden Farbstoffs.

Aus dem Chinon konnte durch Reduktion in Alkohol mit Eisessig und Zinkstaub leicht die Leukoverbindung erhalten werden. Vermöge ihrer OH-Gruppe war sie in Alkalien löslich und darin schon durch den Luftsauerstoff zum violetten Chinon oxydierbar. Sie hatte den Schmelzpunkt 156—157° unter Oxydation.

0,1403 g Subst.: 0,3118 g CO_2, 0,0827 g H_2O.

$C_{17}H_{21}NO_6$. Ber.: C 60,86%, H 6,31%.
Gef.: C 60,61%, H 6,59%.

4. Darstellung und Reduktion des Diphlorylnitrosamins.

Um den Charakter des sekundären Amins zu zeigen, hat Manich das Nitrosamin aus dem Diphlorylamin dargestellt und beschrieben[43]). In ähnlicher Weise wurde es hier gewonnen. 0,5 g Diphlorylamin wurden in 2 ccm Alkohol suspendiert, dazu ½ ccm konz. Salzsäure gegeben und gut gekühlt. In diese Lösung wurde 0,1 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst und gekühlt, tropfenweise

---

43) Arch. d. Pharm. 242, 506.

eingetragen. Das Nitrosamin schied sich in vollkommen farblosen Kristallen aus. Aus Benzol, oder besser aus Aceton umkristallisiert, hat es den Schmelzpunkt 193°.

0,1652 g Subst.: 11,44 ccm N (18°, 715,3 mm).

$C_{18}H_{22}N_2O_7$. Ber.: N 7,41%.
Gef.: N 7,62%.

Versuche, das Nitrosodiphlorylamin zum as-Hydrazin zu reduzieren, waren ohne Ergebnis. Reduktionsversuche mit Alkohol, Aceton und Eisessig als Lösungsmittel, mit Eisessig und Zinkstaub, mit Ammoniak und Zinkstaub oder mit Natriumamalgam ergaben bei niedrig gehaltener Temperatur unverändertes Nitrosamin, nachgewiesen durch den Schmelzpunkt 187° und durch das Freimachen von Jod aus Jodkaliumlösung nach Zersetzung mit konz. Schwefelsäure. Bei etwas höherer Temperatur (über 50°) entstand Diphlorylamin zurück, Schmelzpunkt 137°, Schmelzpunkt der Mischprobe 139½° (rein 142°), in alkalischer Lösung war Ammoniak deutlich durch den Geruch zu erkennen und sein Freiwerden mit Curcuma nachzuweisen.

V. Darstellung und Zersetzungsversuche von Tetraphenylharnstoff.

Tetraphenylharnstoff wurde nach den Angaben von W. Michler und R. Zimmermann[44]) durch Erhitzen von Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin unter Zusatz von etwas Zinkstaub dargestellt. Die Reaktion tritt unter leichtem Aufschäumen bei 140° ein. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 183°.

0,25 g Tetraphenylharnstoff wurden im Ölbad in einem langsamen Kohlensäurestrom auf 200—210° erwärmt. Trotz ein- bis zweistündigen Erhitzens trat nur leichte Gelbfärbung des Schmelzflusses ein. Beim Abkühlen kristallisierte der Tetraphenylharnstoff mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus; irgendeine Zersetzung war nicht wahrzunehmen.

0,25 g Tetraphenylharnstoff wurden im langsamen Kohlensäurestrom auf kleiner offener Flamme bis zum Sieden erhitzt. Das Destillat schlug sich als dichter Beschlag am Glas und — mitgerissen

---

44) B. 12, 1166 (1879) und B. 37, 963 (1904).

vom Kohlensäurestrom — im Gasableitungsrohr an. Dieser weifse Beschlag wurde herausgenommen und hatte den Schmelzpunkt 178½°, war also offenbar nahezu unveränderter Tetraphenylharnstoff.

B. Gemischt-aromatische Hydrazine.

Zur Darstellung des asym. Dimethyldiphenylhydrazins wurde das Diphenylnitrosamin reduziert und das auf diese Weise erhaltene asym. Diphenylhydrazin methyliert.

1. Darstellung des Diphenylhydrazins.

Das Nitrosamin wurde im allgemeinen nach der Vorschrift von E. Fischer[45]) dargestellt. In einigen Punkten wurde die Darstellungsweise verbessert. Die auf + 5° C. abgekühlte (vorsichtig unterkühlte) Lösung von 50 g Diphenylamin in 250 g Alkohol (96%) wird mit 35—40 ccm konz. gut gekühlter Salzsäure (auf einmal) versetzt, und dann wird sofort, noch bevor sich das Diphenylaminchlorhydrat ausscheidet, unter Umschwenken eine Lösung von 25 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser (auf einmal) zugegeben. Das erhaltene hellgelbe Nitrosamin ist höchstens noch mit etwas Diphenylaminchlorhydrat verunreinigt und für die Weiterverarbeitung rein genug.

Die Reduktion des Nitrosamins zum Hydrazin wurde ebenfalls im allgemeinen nach E. Fischer[46]) ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde eine Alkohol-Äthermischung 1:1 genommen. Nach Abschlufs der Reduktion wurde die abfiltrierte und durch Abdestillieren des Äthers eingeengte Flüssigkeit unter Kühlung mit konz. Salzsäure versetzt. Das auskristallisierende Hydrazinchlorhydrat ist nahezu vollkommen rein. Die Mutterlauge wird weiter verarbeitet.

2. Methylierung des Diphenylhydrazins.

10 g destilliertes Diphenylhydrazin wurden unter guter Kühlung mit 8 g Dimethylsulfat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde

---

45) Ann. 190, 174.
46) Ann. 190, 174.

1,3 g in Methylalkohol gelöstes Natrium zugegeben, und zu der nunmehr alkalischen Lösung nochmals 9 g Dimethylsulfat. Nach mehrstündigem Stehen wurde wieder methylalkoholisches Natrium zugegeben, bis die Reaktion dauernd alkalisch blieb. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und wiederholt ausgeäthert, die Ätherlösung zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, dann getrocknet und mit etwa 12% ätherischer Salzsäure unter guter Eiskühlung vorsichtig fraktioniert gefällt, bis das Chlorhydrat schmierig ausfiel. Durch Reiben mit dem Glasstab wurde der Niederschlag gut filtrierbar. Die vom Chlorhydrat des unveränderten Diphenylhydrazins abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum vom Äther befreit und aus dem kristallisierten Rückstand durch Behandeln mit Petroläther das Diphenyldimethylhydrazin als vorzüglich kristallisierender Körper mit dem Schmelzpunkt 52° erhalten.

0,2108 g Subst.: 0,6132 g CO_2, 0,1463 g H_2O.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber.: C 79,19%, H 7,60%.
Gef.: C 79,33%, H 7,76%.

0,2177 g Subst.: 25,2 ccm (15,2°, 718,8 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber.: N 13,21%.
Gef.: N 12,96%.

3. Spaltung des Diphenyldimethylhydrazins mit Salzsäure.

1 g Diphenyldimethylhydrazin wurde in 20 ccm einer 15proz. Salzsäure gelöst. Im ersten Moment blieb die Lösung farblos, dann trat rasch Färbung über Gelb nach Rot ein, am folgenden Tag war die Flüssigkeit durch ausgeschiedene grüne Flocken schmutziggrün. Drei Proben zu je 1 ccm wurden herausgenommen, alkalisch gemacht und ausgeäthert, der Äther auf unverändertes Hydrazin geprüft, um die Vollständigkeit der Zersetzung festzustellen. Das Hydrazin konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Die von den Schmieren abgegossene salzsaure Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und zur Bestimmung des entstandenen Dimethylamins mit Alkali destilliert. Das Destillat wurde in 20,0 ccm Salzsäure = 19,97 ccm einer $\frac{1}{1}$n-Salzsäure aufgefangen. Nach 18,83 ccm einer $\frac{1}{1}$n-Kalilauge trat durch einen mit Wasserdämpfen über-

gehenden, in sehr geringen Mengen entstandenen roten Farbstoff Farbumschlag, Trübung (Diphenylamin?) und alkalische Reaktion ein. Die Trübung wurde ausgeäthert. Der Rückstand 0,04 g.

1,34 ccm entsprechen $\left(\frac{45 \times 1{,}34}{1000} =\right)$ 0;0603 g Dimethylamin. Berechnet (aus 0,2122 g für 1 g Hydrazin), abzüglich der drei herausgenommenen Proben, für 0,85 g Hydrazin 0,1804 g, gefunden wurde also nur ein Drittel.

Die Schmieren wurden mit Äther gerieben, diese Ätherauszüge, sowie die von der verdünnten salzsauren Zersetzungsflüssigkeit und die Ätherauszüge des alkalischen Destillates wurden vereinigt. Sie enthielten fast nur Diphenylamin, mit $FeCl_3$ grün. Durch Lösen in Petroläther gereinigt: 0,42 g.

Die Schmieren bilden nach dieser Reinigung einen dunkelgrünen kristallinischen Farbstoff. Gewichtsmenge 0,25 g (Versuch I).

Ein zweiter Versuch, der etwas länger sich selbst überlassen wurde, lieferte das nämliche Resultat, nur etwas mehr Schmieren und etwas weniger Diphenylamin (Versuch II).

		I	II
Für Dimethylamin	ber.: 0,18 g,	gef.: 0,06 g,	0,07 g
„ Diphenylamin	„ 0,68 „	„ 0,42 „	0,21 „
Schmieren		0,25 „	0,45 „
zusammen für 0,85 g Hydrazin	ber.: 0,86 g,	gef.: 0,73 g,	0,73 g

Aus 4,6 g Dimethyldiphenylhydrazin wurde durch Zersetzung mit 60 ccm 15proz. Salzsäure 1,86 g des emeraldinartigen Farbstoffes hergestellt. Er setzte sich schmierig ab, wurde getrocknet, mit Äther ausgezogen und dadurch pulverig. Dann wurde er mit Chloroform und dann mit Aceton gereinigt, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Nach dieser Reinigung blieben noch 0,8 g. Nun wurde der Farbstoff mit 5 g Zinkstaub und 4 g Eisessig reduziert, die Lösung auf Eis gegossen. Die Leukobase wurde abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert. Endprodukt 0,025 g reine Base mit dem Schmelzpunkt 175—176°.

Mikroanalyse nach Pregl:[47])

6,890 mg Substanz: 20,805 mg CO_2, 3,655 mg H_2O.
4,943 „ „ 0,532 ccm N_2 (24°, 712 mm).

Für $C_{26}H_{23}N_3$. Ber.: C 82,71%, H 6,14%, N 11,14%.
Gef.: C 82,35%, H 5,94%, N 11,59%.

Für emeraldinartige Struktur:

$C_{28}H_{30}N_4$ ber.: C 79,57%, H 7,16%, N 13,27%.

4. Methylierungsversuche des Ditolylhydrazins.

Das Ditolylhydrazin wurde im wesentlichen nach den Angaben von A. Lehne[48]) und den von Wieland[49]) gegebenen Verbesserungen durch Reduktion des Nitrosamins gewonnen. In einigen Punkten wurde die Darstellung noch etwas modifiziert und dadurch sofort reines Hydrazin vom Schmelzpunkt 92° erhalten. (Absolut reines Ditolylhydrazin wie Wieland c. l. 93°.)

Das technische, ziemlich unreine Ditolylamin wurde durch Destillation gereinigt. Die dadurch entstehenden Verluste sind bei 25 g etwa 2—3 g. Zur Nitrosamindarstellung wurde wie beim Diphenylamin zur unterkühlten Lösung (+ 5°) des Amins (20 g) in Alkohol (500 ccm) auf einmal die konz. Salzsäure (20 g) und dann rasch unter Umschwenken die konz. Nitritlösung (18 g $NaNO_2$) gegeben.

Die Lösung des erhaltenen Ditolylnitrosamins (21 g) in gleichen Teilen Alkohol und Äther (je 250 ccm) wurde mit Zinkstaub (52 g) und möglichst wenig Eisessig (30 g) unter guter Kühlung (+ 5 bis 10°) reduziert. Vom Zink wird abfiltriert, mit heifsem Alkohol (+ wenig Äther) nachgewaschen, im Vakuum das Lösungsmittel bis zur reichlichen Kristallisation weggenommen. Ausbeute 10 g rein (Smp. 92°), aus der Mutterlauge noch 4 g (Smp. 90—91°) = etwa 72%.

Methylierung des Ditolylhydrazins.

Ditolylhydrazin wurde in Portionen von je 1 g mit frisch gereinigtem Dimethylsulfat im Überschufs unter leichtem Erwärmen

47) Chem. Laboratorium v. Dr. Hugo Weil.
48) B. 13, 1546 (1880).
49) B. 41, 3500 (1908).

verrieben und gelöst. Beim Abkühlen trat Abscheidung von methylschwefelsaurem Ditolylhydrazin ein. Schmelzpunkt der freigemachten Base 90—91°. Die abgesaugte Ätherlösung wurde zur Zersetzung des Methylsulfats mit 5proz. Natronlauge im reichlichen Überschufs auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde sie getrocknet und an der Luft eingedunstet. Sie gab mit verdünnter Salzsäure, besonders beim Erwärmen als neue Reaktion Violettfärbung; dabei fielen beim Stehen in sehr geringen Mengen violette Kristalle aus, aus denen Alkali eine in Äther smaragdgrün lösliche Base freimachte; sie wurde der geringen Mengen wegen nicht weiter untersucht. Bei den sehr zahlreichen Versuchen wurde beim Verdunsten nur das schön kristallisierende Ditolylhydrazin zurückgewonnen, dem vor dem Umkristallisieren noch ein Körper — das methylierte Ditolylhydrazin ? — mit obengenannter Farbreaktion anhaftete. Das unveränderte Ausgangsprodukt wurde durch den unveränderten Schmelzpunkt, auch der Mischprobe, durch Reaktion mit konz. Schwefelsäure und durch seine ausgeprägte Lichtempfindlichkeit erkannt. Nur einmal schied sich in farblosen kleinen Warzen ein Körper aus, der die genannte neue Farbreaktion intensiver gab und möglicherweise das gesuchte ein- oder mehrfach methylierte Hydrazin darstellte. Der Körper wurde auf Ton abgepreſst; in Alkohol war er löslich, in Gasolin schwer und konnte damit aus der alkoholischen Lösung gefällt werden, leider zersetzte er sich im Exsikkator.

Bei den weiteren Versuchen wurden die verschiedensten Mittel versucht, das Hydrazin zu isolieren. Die Ätherlösung wurde vorsichtig wie beim Dimethyldiphenylhydrazin mit verdünnter ätherischer Salzsäure gefällt, um die stärker basischen Bestandteile wie unverändertes Ditolylhydrazin, entstandenes Amin etc. zu entfernen, der Rest wurde dann verdunstet. Es wurde versucht, mit wasserfreier Oxalsäure ein kristallisiertes Oxalat zu erhalten, oder aus diesem Oxalat das eventuell gebundene Hydrazin in Freiheit zu setzen. Aber dies war gleichfalls ohne Ergebnis. Es wurde nur Ditolylhydrazin erhalten. Starke Kälte, von etwa —80° wie ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther, brachte die fragliche Ätherlösung zwar zur Sirupdicke, aber die durch stetes Reiben entstandenen Flocken erwiesen sich ebenfalls nicht als das gesuchte Hydrazin.

Auch die als letzter Versuch unternommene Äthylierung mit Diäthylsulfat liefs nicht das analoge Diäthylditolylhydrazin gewinnen.

C. Aliphatische Hydrazine.

I. Benzylierung des Tribenzylhydrazins.

1. Darstellung des Tetrabenzylhydrazins.

Aus Hydrazinhydratlösung und Benzylchlorid wurde nach M. Busch[50]) das as-Dibenzylhydrazin, und daraus das Benzylidendibenzylhydrazin gewonnen. Nach Franzen und Krafft[51]) wurde dieses zum Tribenzylhydrazin reduziert. Dabei erhält man bessere Ausbeuten, wenn man mehr Amalgam nimmt und 15 Stunden kocht. Auch so kristallisiert noch etwas Hydrazon unverändert aus. Man hebt vom Quecksilber ab, filtriert und destilliert den Alkohol im Vakuum ab. Das Tribenzylhydrazin wird im Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit 7proz. Salzsäure durchgeschüttelt. Das Chlorhydrat kristallisiert aus.

2g freies Tribenzylhydrazin werden mit 1g Benzylbromid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann wird das Tribenzylhydrazinbromhydrat mit Äther gefällt. Die abfiltrierte Ätherlösung hinterläßt beim Verdampfen das Tetrabenzylhydrazin, das aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkristallisiert wird. Es hat den Schmelzpunkt $139^1/_2{}^0$.

0,2315g Substanz gaben 0,7272g CO_2 und 0,1542g H_2O.
0,2217g „ „ 14,5ccm N_2 (19^0, 720,3mm).

Für $C_{28}H_{28}N_2$. Ber.: C 85,66%, H 7,19%, N 7,14%.
Gef.: C 85,67%, H 7,45%, N 7,22%.

2. Spaltungsversuche.

a) Durch Reduktion.

1g Tetrabenzylhydrazin, in 20ccm Alkohol gelöst, wurde mit 1g Zinkstaub und 5g Eisessig — nach und nach zugegeben — 32 Stunden lang auf dem Wasserbad mit Rückflußkühler gekocht.

---

50) B. 33, 2701 (1900).
51) J. pr. Ch. 84, 157.

Das erkaltete Produkt wurde zur Entfernung des Zinkacetats mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene wurde aus Alkohol umkristallisiert: Schmelzpunkt 138½°, desgl. die Mischprobe. Die wäfsrige Lösung wurde ausgeäthert: höchstens Spuren von Dibenzylamin, am Geruch zu erkennen.

b) Durch Destillation.

Das Tetrabenzylhydrazin wurde im Vakuum (32 mm) bei 260° im Wasserstoffstrom destilliert. Aus dem braunen Destillationsrückstand kristallisierte unverändertes Hydrazin aus: nach Umkristallisieren Smp. 138½ bis 139½°. Aus dem farblosen Destillat kamen einzelne Kristalle: Smp. 138½ bis 139½°.

0,75 g des Destillates wurden aufgearbeitet, seine ätherische Lösung wurde mit etwa 23proz. Salzsäure durchgeschüttelt. Das ausgefallene Dibenzylaminchlorhydrat — 0,2 g vom Smp. 254° (soll: 256°) — wurde abfiltriert, der Äther verdampft; es blieb Benzaldehyd und etwas unverändertes Tetrabenzylhydrazin zurück; der Benzaldehyd wurde identifiziert als Benzaldazin (Smp. 93°), dieses selbst wieder durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure: Geruch nach Benzaldehyd, das Hydrazin reduzierte Fehlingsche Lösung. Die vom Dibenzylaminchlorhydrat abfiltrierte wäfsrig-salzsaure Lösung hinterliefs Monobenzylaminchlorhydrat — 0,21 g vom Smp. 240° (soll: 246°). Die Zersetzung lieferte also Dibenzylamin und die Schiffsche Base, die selbst wieder in Benzylamin und Benzaldehyd zerfiel.

c) Mit konzentrierter Salzsäure im Einschlufsrohr.

1 g Tetrabenzylhydrazin wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Einschlufsrohr zwei Stunden auf 160° und noch eine Stunde auf 205° erhitzt. In der wäfsrigen Schicht hatten sich derbe Kristalle ausgeschieden, oben war eine ölige Schicht. Die Kristalle hatten den Smp. 197½° und erwiesen sich als Hydrazinbishydrochlorid. (Smp. 198°): mit Benzaldehyd Benzaldazin, Smp. 93°, ebenso die Mischprobe. Das Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben, Sdp. 170 bis 175°, auch nach dem Geruch als Benzylchlorid (Sdp. 176°) erkannt.

II. Methylierung von Hydrazomethan.

Das Hydrazomethanbishydrochlorid wurde nach den Angaben von Thiele[52]) aus Diformylhydrazin[53]) dargestellt.

15 g (= 1 Mol.) Hydrazomethanbishydrochlorid wurden mit einer Lösung von 22 g (= 4 Mol. + 4 g Überschufs) Natriumhydroxyd in 120 ccm Methylalkohol versetzt. Darauf wurden 32 g (= 2 Mol.) Jodmethyl unter leichter Kühlung zugegeben; das über Nacht ausgefallene Chlor- und Jodnatrium wurde abgesaugt. Der Methylalkohol wurde im Vakuum bei einer Temperatur von nicht über 25° abdestilliert. In die gut mit Kältemischung gekühlte Vorlage ging mit dem Alkohol in geringen Mengen ein nach verdorbenem Hummer riechendes Basengemisch über, das reduzierende Wirkungen hatte, sich beim längeren Stehen gelb bis orange färbte, aber nur wenig Salzsäure verbrauchte. Der ausgeschiedene Kristallbrei des Destillationsrückstandes wurde abgesaugt und mehrmals aus Aceton umkristallisiert. Auf diese Weise liefs sich das Jodmethylat leicht vom Jodnatrium (schwer vom Jodkalium) trennen und zeigte den Schmelzpunkt 226½°.

0,1822 g Substanz gaben 0,1989 g AgJ.
0,2747 g „ „ 32,0 ccm N_2 (19,3°, 719 mm).

Für $(CH_3)HN—N(CH_3)_3J$. Ber.: N 12,96%, J 58,80%.
Gef.: N 12,83%, J 59,01%.

III. Versuche zur Darstellung eines Tetraalkylhydrazins durch Oxydation des sekundären Amins.

1. Oxydation des Diäthylamins.

20 g reines Diäthylamin, in 25 ccm gereinigtem Aceton[54]) gelöst, wurden mit 7,2 g möglichst fein gepulvertem Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter Eiskühlung versetzt und auf der Maschine geschüttelt. Weitere 4 g Permanganat wurden auch noch entfärbt. Es wurde vom Braunstein abgesaugt und im Vakuum destilliert; die

---

52) B. 42, 2, 2575 (1909).
53) G. Pellizari, Atti d. R. Acc. d. L. 296 (1899), Vol. VIII. 1. Sem. 330.
54) Das Aceton wurde über Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Färbung stehen gelassen und dann abdestilliert.

Vorlage wurde mit Kältemischung gekühlt. Einige Kubikzentimeter einer Flüssigkeit blieben zurück: mit Wasser Trübung, mit Salzsäure Geruch nach Krotonaldehyd. Das Destillat roch stark nach Diäthylamin, beim Neuralisieren verschwand der Amingeruch nach 4,3 ccm $\frac{1}{1}$n-Salzsäure, mit 4,15 ccm wurde noch fertig neutralisiert, dabei trat Geruch nach Krotonaldehyd auf. Offenbar bestanden die Reaktionsprodukte aus Diäthylamin und der Schiffschen Base, die sich mit Säure weiter in Monoäthylamin und Acetaldehyd spaltete. Der Acetaldehyd kondensierte sich unter Wasserabspaltung zu Krotonaldehyd. Die konstatierte Reduktionswirkung auf ammoniakalische Silberlösung ist wohl auf den Aldehyd zurückzuführen.

Ein in wäfsriger Lösung in ähnlicher Weise ausgeführter Versuch führte zum gleichen Ergebnis. Der Versuch wurde aufgegeben.

2. Oxydation von Piperidin.

50 g Piperidin wurden in 100 ccm gereinigtem Aceton gelöst und mit 31 g möglichst fein gepulvertem Kaliumpermanganat unter Eiskühlung versetzt und auf der Maschine geschüttelt. Ein Überschufs von 10 g Permanganat wurde noch zugegeben. Nach dem Absaugen des Braunsteins wurde im Vakuum destilliert. In den verschiedenen Fraktionen wurde zuerst Aceton, dann Piperidin, dann das von R. Wolffenstein[55]) beschriebene Tetrahydropyridin vorgefunden, letzteres erkenntlich an seinem von 110° bis 160° langsam steigenden Siedepunkt. Zum Schlufs ging als höchstsiedender Bestandteil eine dickflüssige Substanz über, die sich bräunlich färbte und grünliche Fluoreszenz zeigte, ohne dafs eine weitere Identifizierung gelang.

Der Versuch wurde im Wasser unter Eiskühlung bis zum Stehenbleiben der Permanganatfärbung wiederholt. Vom Braunstein wurde abgesaugt, aus dem Filtrat, das geruchlos geworden war, konnte mit Natriumhydroxyd nichts ausgesalzen werden. Nach dem Neutralisieren mit Salpetersäure fiel mit Bleinitrat ein weifses Salz aus. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure freigemacht. Beim Eindampfen blieb sie zurück und wurde aus

55) B. 25, 2777.

Wasser und Alkohol umkristallisiert. Das Kalciumsalz war — auch in Essigsäure — schwer löslich. Der Schmelzpunkt lag, nach beginnendem Sintern bei 130°, bei 178°. (Oxalsäure, wasserfrei bei 186°). Ein Freiwerden des Stickstoffs konnte bei der Oxydation nicht wahrgenommen werden.

Mikroanalyse nach Pregl[56]:

10,225 mg Substanz gaben 7,690 mg CO_2, 2,070 mg H_2O.

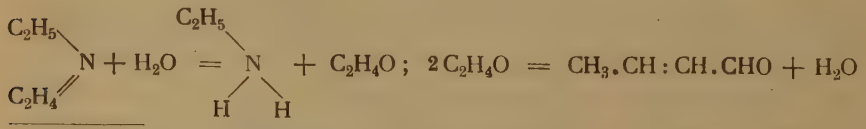
Gef.: C 20,51 %, H 2,26 %.

(Für Oxalsäure: Ber.: C 26,7 %, H 2,2 %.)

IV. Dialkylchloramine und Metalle.

Die Dialkylchloramine (Dimethyl- und Diäthylchloramin) wurden nach den Angaben von Berg[57] dargestellt. Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es empfehlenswert, sowohl die Aminlösung als auch die Natriumhydroxydlösung zu filtrieren. Zur Herstellung der Hypochloritlösung wird Chlor am besten bis zur berechneten Gewichtszunahme unter starker Kühlung in die Alkalilösung eingeleitet. Bei der Darstellung des Chloramins darf nicht zu sehr gekühlt werden.

Dimethylchloramin, zumeist aber Diäthylchloramin, wurden teils unverdünnt, teils in ätherischer oder benzolischer Lösung mit molekularem Silber, Naturkupfer C, mit Natriumdraht und auch mit gepulvertem bzw. granuliertem Natrium[58]), zuletzt mit Magnesiumspänen in Reaktion gebracht — das Resultat war das nämliche wie bei Fressel: die Bildung eines vierfach alkylierten Hydrazins hatte nicht stattgefunden. Unter den Reaktionsprodukten mit Kupfer waren wieder die violetten Nadeln des Doppelsalzes $[(C_2H_5)_2 : NH]_2CuCl_2$ und sonst waren nur die Spaltungsstücke Dialkylaminchlorhydrat und Schiffsche Base nachzuweisen; der Acetaldehyd, der sich durch die hydrolytische Zersetzung der Schiffschen Base bildete, wurde zumeist in der Form von Krotonaldehyd angetroffen und wirkte reduzierend auf ammoniakalische Silberlösung.



56) Chem. Laboratorium von Dr. Hugo Weil.

57) Ann. de Chim. 1894, 3, 314.

58) Das Natrium wurde unter Toluol geschmolzen und durch Schütteln in feinste Verteilung gebracht.

Unter den Reaktionsprodukten aus Diäthylchloramin und Silber wurde eigentümlicherweise durch Geruch und Fichtenspanreaktion Pyrazol oder ein Derivat hievon nachgewiesen. Auch das höhersiedende in Äther unlösliche dicke Öl, das Wieland und Fressel[59]) beschreiben und als polymere Schiffsche Base ansprechen, wurde in geringen Mengen angetroffen, aber nicht weiter untersucht.

V. Alkylierung des Diäthyläthylidenhydrazons.

Die Darstellung des Diäthylhydrazins geschah nach den Angaben von E. Fischer[60]) durch Reduktion des Diäthylnitrosamins[61]). Nur wurde bei dieser Reaktion die Temperatur zwischen 0^0 und $+5^0$ gehalten, wodurch sich die Ausbeute etwas verbesserte. Eine Reinigung über das Diäthylsemicarbazid erfolgte nicht. Es wurde die bei der Destillation zwischen 94^0 und 99^0 übergehende Fraktion benutzt.

2 g Diäthylhydrazin wurden in 3 ccm Wasser gelöst, die sich dabei erwärmende Mischung wurde gut gekühlt und mit einer Lösung von 1,1 bis 1,2 g (theor. 1 g) frisch destillierten Acetaldehyds in 3 ccm Wasser versetzt. Unter Trübung schied sich das Hydrazon aus; es wurde mit Natriumchlorid ausgesalzen, ausgeäthert, getrocknet, im Vakuum vom Äther befreit und destillierte bei 45^0 (ca. 50 mm) über. Ausbeute 1,2 g.

Die Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung des Hydrazons wurde nach der Methode von Paal[62]) durch Hydrierung in der Schüttelbirne[63]) mit Palladiumschwarz[64]) versucht.

1 g Palladiumschwarz wurde in 10 ccm Wasser suspendiert und mit Wasserstoff gesättigt. 5 g Hydrazon (Löslichkeit in Wasser 1 : 6) wurden in 30 ccm Wasser gelöst, in die Birne geschüttet und mit 5 ccm Wasser nachgespült. Da die Flüssigkeitsmenge etwas reichlich war und die Hydrierung infolgedessen etwas langsam verlief, wurde in zwei Teilen hydriert. Die Gesamtaufnahme von Wasserstoff betrug 933 ccm, berechnet waren ca. 1050 ccm. Der Apparat war dicht, das angewandte Hydrazon war möglicherweise noch mit etwas Diäthylamin und Paraldehyd verunreinigt. Die hydrierte

59) Ann. 392, 153 (1912).
60) Ann. 199, 308 (1879).
61) Geuther, Ann. 128, 152 (1863).
62) B. 38, 1406 (1905); 40, 2209 (1907).
63) Willstätter, B. 41, 1475, 2199 (1908).
64) Wieland, B. 45, 484 (1912).

Lösung reduzierte Silbernitratlösung (ammoniakalisch) sehr rasch zu Metall, dabei entstand im ersten Moment eine weiſse Trübung und weiſse Fällung, die sich wieder löste, daraufhin schied sich Silber ab, und es wurde Geruch nach Aldehyd wahrgenommen.

Die hydrierte Lösung wurde im Vakuum unter vorsichtigem Erwärmen im Wasserbad destilliert. Von den beiden Vorlagen war die erste leer und in Kältemischung gut gekühlt, während die zweite ebenfalls gut gekühlte Vorlage verdünnte Salzsäure enthielt. Das aufgefangene Destillat beider Vorlagen wurde neutralisiert. Beide Teile wurden eingedampft und hinterlieſsen Salzkristalle.

Der Inhalt der beiden Vorlagen verhielt sich gleich. Mit Chloroform wurde ein darin löslicher Teil vom unlöslichen Salz getrennt, das, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen, über 265° sublimierte; mit Natronlauge Geruch nach Ammoniak: offenbar Ammonchlorid.

Der in Chloroform lösliche Teil wurde durch Verdunstung des Lösungsmittels als wenig hygroskopisches Salz mit reduzierenden Eigenschaften erhalten. Nach Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther zeigte es den Smp. 235 bis 240°, bzw. 238 bis 242° (je nach der Vorlage) und war kaum noch hygroskopisch, aber noch reduzierend. Der daraus dargestellte Harnstoff hatte den Smp. 147°.

Zum Vergleich seien hier folgende Daten angeführt: Salzsaures Diäthylhydrazin wurde im Vakuumexsikkator in Kristallen erhalten. Es lieſs sich aber infolge seines stark hygroskopischen Verhaltens nicht aus absolutem Alkohol-Äther umkristallisieren, sondern zerfloſs. Der Harnstoff daraus, Diäthylsemicarbazid, schmilzt bei 149°. — Diäthylaminchlorhydrat zeigt mittleres hygroskopisches Verhalten, läſst sich aus Alkohol-Äther gut umkristallisieren und hat den Schmelzpunkt 218°.

Eine Chlorbestimmung gab folgendes Ergebnis:

0,0448 g Substanz gaben	0,0478 g AgCl	=	25,5 % Cl.
Ber. f. Triäthylhydrazin	0,0421 g „	=	23,23 % „
„ „ Diäthylhydrazin	0,0515 g „	=	28,46 % „
„ „ „	+ 1 aq.		24,9 %.

Die Identifizierung des Körpers war infolge der geringen Ausbeute leider nicht möglich. Ein weiterer Versuch, auf diesem anscheinend nicht ganz aussichtslosen Weg zu ditertiären Alkylhydrazinen zu gelangen, konnte vorläufig nicht mehr unternommen werden.

Lebenslauf.

Ich wurde am 12. Mai 1884 als Sohn des nachmaligen Ministerialdirektors und Präsidenten der K. b. Staatsschuldenverwaltung Wilhelm Ritter von Schamberg und seiner Ehefrau Elise, geb. Metz, zu Würzburg geboren. 1888 im Herbst kam ich nach München und besuchte nach vier Jahren Volksschule (1890/94) das humanistische Wilhelmsgymnasium, an dem ich 1903 das Reifezeugnis erhielt. Nach dreijährigem Studium der Rechtswissenschaften an der Universität zu München wandte ich mich dem Studium der Chemie zu, bestand 1910 das Verbandsexamen und war von 1910 bis 1913 Assistent in der anorganischen Abteilung, 1914/15 in der organischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften.